

**Gase, Aerosole, Tropfen und Partikel
in stehenden Ultraschallfeldern:**

Eine Untersuchung zur
Anreicherung schwerer Gase,
Verdampfung levitierter Tropfen,
Kristall- und Partikelbildung

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte
Dissertation

von Rudolf Tuckermann
aus Bremen

Dissertation
Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
Gemeinsame Naturwissenschaftliche Fakultät

1. Referent: Prof. Dr. H. K. Cammenga, Institut für Physikalische
und Theoretische Chemie, TU Braunschweig

2. Referent: Prof. Dr.-Ing. B. Neidhart, Institut für Küsten-
forschung / Physikalische und Chemische Analytik,
GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH

eingereicht am: 11. Juli 2002

mündliche Prüfung (Disputation) am: 16. Oktober 2002

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor der Arbeit, Prof. Dr. H. K. Cammenga, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

R. Tuckermann, S. Bauerecker, C. Weitkamp, B. Neidhart: *Cold-gas traps for secondary H₂O cluster formation in stationary ultrasonic fields*, Golden Research Conferences (Molecular and Ionic Clusters, MIC 2000), Toulouse (Frankreich), 16.-21. April 2000 (Posterbeitrag)

R. Tuckermann, S. Bauerecker, C. Weitkamp, B. Neidhart: *Cold-gas traps in stationary ultrasonic fields*, 99. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie e. V., Würzburg, 01.-03. Juni 2000 (Posterbeitrag)

R. Tuckermann, S. Bauerecker, C. Weitkamp, B. Neidhart: *Cold-gas traps in stationary ultrasonic fields*, Joint-Polish-German Conference on Modern Optics: Fundamental aspects of spectroscopy and environmental applications, Jurata (Polen), 17.-22. September 2000 (Posterbeitrag)

R. Tuckermann, S. Bauerecker, B. Neidhart: *Ultraschalllevitation*; Tag der offenen Tür der GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Geesthacht, 26. August 2000 (Posterbeitrag)

R. Tuckermann, S. Bauerecker, B. Neidhart: *Verdampfungs- und Kondensationsprozesse akustisch levitierter Tropfen*, Tag der offenen Tür der GKSS-Forschungszentrum GmbH, Geesthacht, 26. August 2000 (Posterbeitrag)

R. Tuckermann, S. Bauerecker, B. Neidhart: *Kaltgasfallen in stehenden Ultraschallfeldern*, Tag der offenen Tür der GKSS-Forschungszentrum GmbH, Geesthacht, 26. August 2000 (Posterbeitrag)

R. Tuckermann, S. Bauerecker, B. Neidhart: *Kaltgasfallen in stehenden Ultraschallfeldern*, 3. Hamburger Innovations- und Technologietage, Hamburg, 22.-25. November 2000 (Posterbeitrag)

R. Tuckermann, S. Bauerecker, B. Neidhart: *Levitation in Ultraschallfeldern – Schwebende Tröpfchen*, Physik in unserer Zeit **32**(2) (2001), 69-75

R. Tuckermann, S. Bauerecker, E. G. Lierke, B. Neidhart: *Kaltgasfallen in stehenden Ultraschallfeldern*, 27. Deutsche Jahrestagung für Akustik (DAGA 2001), Hamburg, 26.-29. März 2001 (Vortrag)

R. Tuckermann, S. Bauerecker, E. G. Lierke, B. Neidhart: *Stehende Ultraschallfelder als Kaltgasfallen – Eine theoretische Beschreibung*, 27. Deutsche Jahrestagung für Akustik (DAGA 2001), Hamburg, 26.-29. März 2001 (Posterbeitrag)

R. Tuckermann, S. Bauerecker, E. G. Lierke, B. Neidhart: *Kaltgasfallen in stehenden Ultraschallfeldern*, in *Fortschritte der Akustik - DAGA 2001*, O. von Estorff (Herausgeber), DEGA e. V., Oldenburg, 2001

R. Tuckermann, S. Bauerecker, B. Neidhart: *Mikro- und Spurenanalyse in akustisch levitierten Tropfen: Verdampfungs- und Kondensationsprozesse*, Anakon 2001, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachgruppe Analytische Chemie, Konstanz, 04.-07. April 2001 (Posterbeitrag)

R. Tuckermann, S. Bauerecker, B. Neidhart: *Verdampfungs- und Kondensationsprozesse von levitierten Tropfen in stehenden Ultraschallfeldern*, 100. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie e. V., Stuttgart, 24.-26. Mai 2001 (Posterbeitrag)

R. Tuckermann: *Acoustic levitation – a general overview about possibilities, advantages, and applications of this technique*, Vorträge an der Universität Wrocław (31. August 2001), Universität Krakow (03. September 2001), Polnische Akademie der Wissenschaften Warszawa (05. September 2001), Universität Gdansk (07. September 2001)

R. Tuckermann, R. Eberhardt, O. Rohling, S. Bauerecker, W. Lahmann, B. Neidhart: *Experimental setup for micro- and trace analysis in ultrasonically levitated drops*, Begutachtung des Instituts für Küstenforschung der GKSS-Forschungszentrum GmbH, Geesthacht, 17./18. September 2001 (Posterbeitrag)

R. Tuckermann, S. Bauerecker, B. Neidhart: *Evaporation rates of alkanes and alcohols from acoustically levitated drops*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **372** (2002), 122-127

R. Tuckermann, B. Neidhart, E. G. Lierke, S. Bauerecker: *Trapping heavy gases in stationary ultrasonic fields*, *Chemical Physics Letters* **363** (2002), 349-354

R. Tuckermann: *Anreicherung schwerer Gase, Verdampfung levitierter Tropfen und Partikelbildung in stehenden Ultraschallfelder*, Physikalisch-chemisches Seminar am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, 03. Mai 2002 (Vortrag)

R. Tuckermann, H. K. Cammenga, S. Bauerecker, B. Neidhart: *Verdampfungsprozesse an akustisch levitierten Tropfen – Einfluss von Monolayern*, 101. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie e. V., Potsdam, 09.-11. Mai 2002 (Vortrag)

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	7
2	Grundlagen der akustischen Levitation	10
2.1	Grundbegriffe der Akustik	11
2.2	Levitationskräfte im stehenden Ultraschallfeld	13
2.3	Geometrie eines Ultraschallresonators	16
2.4	Grenzen der akustischen Levitation	17
2.5	Akustische Konvektion	19
2.6	Aufbau eines akustischen Levitators	20
3	Schallfeldkalibrierung	22
3.1	Leistungskalibrierung der Ultraschalllevitatoren	22
3.2	<i>Drop-out</i> -Methode zur Schallfeldkalibrierung	23
3.3	Tropfendeformation	23
3.4	Schallfeldmessungen mit Hilfe eines Mikrofons	25
4	Kaltgas- und Dichtefallen in stehenden Ultraschallfeldern	27
4.1	Temperaturfeld im stehenden Ultraschallfeld	27
4.2	Kaltgasfallen	28
4.3	Dichtefallen	30
4.4	Interpretation der Kaltgas- bzw. Dichtefallen	32
4.4.1	Akustischer Strahlungsdruck an Phasengrenzen	32
4.4.2	Levitationspotential für gasförmige Proben	33
5	Verdampfungsprozesse akustisch levitierter Tropfen	36
5.1	Experimenteller Aufbau	36
5.1.1	CCD-Kamerasystem	37
5.1.2	Microdispenser	39
5.1.3	Infrarot-Thermographiesystem	41
5.1.4	Bestimmung von IR-Emissionskoeffizienten	41
5.2	Theorie zur Tropfenverdampfung in stehenden Ultraschallfeldern	43
5.3	Tropfenverdampfung reiner Lösungsmittel	45
5.4	Tropfenverdampfung binärer Lösungsmittelgemische	48
5.5	Verdampfung atmosphärisch relevanter, wässriger Elektrolyte	50
5.5.1	Atmosphärische Säuren und Basen	50
5.5.2	Kristallisation aus gesättigten Aerosolsalzlösungen	53
5.6	Verdampfungshemmung durch Tensid-Monolayer	64
6	Partikelbildung in stehenden Ultraschallfeldern	72
6.1	Akustische Agglomeration	72
6.2	Theorie zur homogenen, primären Partikelbildung aus der gesättigten Gasphase	74
6.3	Entwicklung und Aufbau einer optischen Messzelle	76
6.3.1	Aufbau der Messzelle	76
6.3.2	FTIR-Spektroskopie	79
6.3.3	Erzeugung und Einlasstechnik von Wasseraerosol und Wasserdampf	82
6.3.4	Systemuntersuchungen	83
6.4	IR-spektroskopische Untersuchungen an sekundären und primären Wasserpartikeln	
	- Einfluss von Ultraschall auf Phasenübergänge	84
6.4.1	FTIR-Spektren von Wasseraerosol in stehenden Ultraschallfeldern	85
6.4.2	FTIR-Spektren von Wasserdampf in stehenden Ultraschallfeldern	90

7	Zusammenfassung und Ausblick	95
8	Literaturverzeichnis	98
9	Anhang	105
9.1	Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Symbole	105
9.2	Physikalisch-chemische Daten verwendeter Lösungsmittel	108
9.3	Phasendiagramm von Wasser	109

1 Einleitung

Die Erdatmosphäre wird durch Wechselwirkungen extraterrestrischer und terrestrischer Strahlung mit den verschiedenen Komponenten der Atmosphäre geprägt. Neben den verschiedenen Gasen der Atmosphäre spielen dabei suspendierte, feine Partikel und Tröpfchen als sogenanntes Aerosol¹, eine entscheidende Rolle. Einfallende Strahlung kann durch die Partikelphase direkt reflektiert werden. Dies führt zu einer Erhöhung des irdischen Albedos² und beeinflusst somit den Strahlungshaushalt der Erde. An den Oberflächen der flüssigen und festen Partikel laufen chemische Reaktionen ab, die über eine reine Gasphasenchemie hinaus zu einer Mehrphasenchemie in der Atmosphäre führen. Letztere ist unabdingbar für zahlreiche Transportprozesse in der Atmosphäre, aber auch für die Erklärung des antarktischen bzw. arktischen Ozonlochs oder des sauren Regens. Entscheidend dabei ist ein zunehmendes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis mit abnehmender Partikelgröße, was zu einer Erhöhung der Reaktivität heterogener Prozesse und ihrer Katalyse an den Partikeloberflächen führt.

Die atmosphärische Partikelphase unterscheidet sich in ihrer chemischen Zusammensetzung sowie in der Struktur und Größe der Partikel. Die Größenverteilung der Partikel erstreckt sich von Molekülclustern³, die aus einigen Molekülen bestehen, über Aerosolpartikel mit einer Größe von einigen Nano- bis einigen Mikrometern bis hin zu makroskopischen Partikeln wie z. B. Nebel- und Regentropfen sowie Staub- und Aschepartikeln. Die natürlichen und anthropogenen Quellen atmosphärischer Partikel, ihre Bildungs- und Alterungsprozesse sowie – abhängig von der chemischen Zusammensetzung und den äußeren Druck- und Temperaturbedingungen – deren thermodynamischer Zustand (flüssig, fest) und innere Struktur (amorph, kristallin) sind vielfältig. Beim Eintrag der Partikel in die Atmosphäre wird zwischen primärem Aerosol, das direkt in die Atmosphäre emittiert wird, und sekundärem Aerosol unterschieden, das erst durch chemische Reaktionen, Nukleations- und Kondensationsprozesse in der Atmosphäre aus der Gasphase entsteht. Darüber hinaus wird zwischen primärer und sekundärer Partikelbildung differenziert: Während mit primärer Partikelbildung die Nukleation aus der Gasphase (*gas-to-particle-conversion*), d. h. die Entstehung sekundären Aerosols, bezeichnet wird, wird unter sekundärer Partikelbildung die Agglomeration bereits vorhandener Aerosolpartikel verstanden.

Bei Alterungsprozessen atmosphärischer Partikel spielen Phasenumwandlungen, Transport- und Austauschmechanismen an Phasengrenzen eine wichtige Rolle. Einen besonderen Stellenwert besitzen atmosphärische Wasserpartikel, die insbesondere in den unteren Atmosphärenschichten⁴ (Troposphäre) in Form von feinsten Aerosolpartikeln bis hin zu Regentropfen, aber auch in der höheren Atmosphäre als sogenannte *polar stratospheric clouds* (PSC) auftreten. Die herausragende Rolle von Wasser begründet sich zum einen aus dem hohen Wasserdampfgehalt der unteren irdischen Atmosphärenschichten (Wasserdampfatmosphäre), zum anderen aus dem Auftreten von Wasser in der festen, flüssigen und gasförmigen Phase unter gegebenen Druck- und Temperaturbedingungen der Atmosphäre.

¹ Als Aerosol (griech./lat.) wird ein Gas bezeichnet, das Einmischungen suspendierter fester und/oder flüssiger Partikel mit Linearabmessungen zwischen einigen Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern enthält [Roedel 1992].

² Albedo bezeichnet den Anteil der eingestrahnten Sonnenstrahlung, der von Atmosphäre und Erdoberfläche direkt ins Weltall zurückreflektiert wird. Er beträgt bei der Erde ca. 30% [Roedel 1992].

³ Der Begriff Cluster (*cluster* (engl.) Klumpen, Traube) wurde 1964 von Cotton [Cotton 1964] ursprünglich für Metallatomverbände, später gleichfalls für Molekülverbände, mit $n \geq 3$ eingeführt, die durch Wechselwirkungen miteinander verknüpft sind. Cluster bilden einen Zwischenzustand hinsichtlich makroskopischer Materialeigenschaften (z. B. elektrische Leitfähigkeit, Wärmekapazität, Magnetismus) und Aggregatzuständen (gasförmig, flüssig, fest) und Eigenschaften einzelner Atome und Moleküle.

⁴ Die Atmosphäre wird i. a. anhand ihres vertikalen Temperaturprofils in einzelne Schichten bzw. „Stockwerke“ unterteilt: die Troposphäre von ca. 0-12 km Höhe in mittleren Breiten, die wegen ihres hohen Wassergehalts (ca. 97% des gesamten atmosphärischen Wasserdampfs) auch als Wasserdampfatmosphäre bezeichnet wird [Roedel 1992], die Stratosphäre (12-50 km Höhe), in der sich mitunter in ca. 30 km Höhe die Ozonschicht befindet, die Mesosphäre (50-80 km Höhe) und die Thermos- bzw. Ionosphäre oberhalb 80 km Höhe, in der durch starke Absorption solarer UV-Strahlung die Temperatur auf über 1000 K und die Ionendichte um einen Faktor 10^3 ansteigt.

Ausgangspunkt der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse ist die Ultraschalltechnik, die in der Umwelttechnik und Umweltforschung [Neis 2002] sowie in der Grundlagenforschung vielseitige Anwendung findet. Im wässrigen Medium wird Ultraschall z. B. zur Oberflächenreinigung, zur Reinigung und Aufarbeitung von Wasser und Abwasser sowie in der Sonochemie [Mason 1990, Suslick 1990] eingesetzt. Die bei Ultraschall-induzierter Kavitation (Hohlraum- bzw. Blasenbildung) auftretende Sonolumineszenz [Lohse 1998, Brenner 2002] sowie die zur Zeit noch kontrovers diskutierte Möglichkeit der akustisch induzierten Kernfusion [Taleyarkhan 2002] belegen das aktuelle Interesse an dieser Technik.

In der Gasphase ist die Schallübertragung von einem geeigneten Ultraschallwandler um einen Faktor 10^4 - 10^5 geringer als im flüssigen Medium. Hier spielt die Ultraschalltechnik in Form der akustischen Levitation [Lierke 1996] und der akustischen Agglomeration [Hoffmann 2000] eine herausragende Rolle. Die akustische Levitation, die eine berührungslose Suspension und Positionierung von Partikeln (0,01-10 mm) ermöglicht, eignet sich zur Untersuchung von einzelnen Partikeln in der Gasphase unter Ausschluss von Wandeffekten. Dabei ist im Gegensatz zu anderen Levitationstechniken eine Modifikation der Probe, wie z. B. das Aufbringen einer elektrischen Ladung für die Levitation in einer elektrodynamischen Falle, nicht notwendig. Dies ermöglicht eine Vielzahl physikalisch-chemischer Untersuchungen an akustisch levitierten Partikeln. Beispielhaft und im Hinblick auf die vorliegende Arbeit seien mikroanalytische Verfahren an akustisch levitierten Tropfen sowie Untersuchungen zu Stoffaustauschprozessen zwischen levitierten Partikeln und der umliegenden Gasphase sowie Phasenumwandlungen einzelner, suspendierter Partikel erwähnt. Die akustische Agglomeration ist ein Prozess der sekundären Partikelbildung in starken Ultraschallfeldern aus Primärpartikeln in der Gasphase. Neben der Erforschung der Grundlagen dieses Prozesses sind seine möglichen technischen Anwendungen in der Abgasreinigung [Gallego 1995] von Bedeutung. Dagegen nicht geklärt bzw. experimentell nachgewiesen ist die Frage nach einer möglichen Beeinflussung der primären Partikelbildung durch die adiabatischen Druckschwankungen in Ultraschallfeldern.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe „Molekülaggregate in Kaltgassystemen und Ultraschallfeldern“ am Institut für Küstenforschung der GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH im Rahmen einer Kooperation mit der Technischen Universität Braunschweig angefertigt. Sie basiert auf Ergebnissen vorangegangener Untersuchungen aus den Arbeitskreisen von *Prof. Neidhart* (Institut für Küstenforschung/Physikalische und Chemische Analytik, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH) und *Prof. Cammenga* (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Braunschweig) in den Bereichen Ultraschalllevitation, Mikroanalytik, Tropfenverdampfung und Partikelbildung. Die Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit, die in der Atmosphären- und Küstenforschung sowie unter technischen und anwendungsbezogenen Gesichtspunkten von Interesse sind, gliedern sich in drei Bereiche:

(1) Anreicherungen von kalten und schweren Gasen in stehenden Ultraschallfeldern (Kaltgas- bzw. Dichtefallen): Die Ultraschalllevitation von festen und flüssigen Partikeln in der Gasphase wurde erstmals in den 30iger Jahren des vergangenen Jahrhunderts von *Bücks* und *Müller* [Bücks 1933] beschrieben. Über Anreicherung von Gasen in stehenden Ultraschallfeldern wurde erstmals von *Bauerecker* und *Neidhart* [Bauerecker 1998a und b] berichtet. Dieses Phänomen wurde als Kaltgasfalleneffekt (engl.: *cold-gas traps*) bezeichnet. Eine systematische Untersuchung und eine erste theoretische Interpretation dieses Effekts sollten in dieser Arbeit erbracht werden.

(2) Untersuchung von Verdampfungsprozessen akustisch levitierter Tropfen: Die Tropfenverdampfung ist im Hinblick auf die Untersuchung von physikalisch-chemischen Prozessen, atmosphärischen Fragestellungen und technischen Anwendungen von Bedeutung. Ausgehend von mikroanalytischen Arbeiten an levitierten Tropfen in stehenden Ultraschallfeldern [Eberhardt 1999a und b] sollte die Verdampfung von Tropfen verschiedener Lösungsmittel eingehend charakterisiert werden. Daran schließen sich zum einen Untersuchungen zur

Kristallbildung bei der Tropfenverdampfung von gesättigten Salzlösungen an, wie sie u. a. in der Atmosphäre auftreten (Seesalzaerosole), zum anderen Untersuchungen zur Beeinflussung der Tropfenverdampfung durch Auftrag von Beschichtungen im molekularen Maßstab an, sogenannter Monolayer. Letztere sollen den Einsatz der Ultraschalllevitation als Technik für Untersuchungen an der Phasengrenze Wasser/Luft demonstrieren.

(3) Untersuchungen zur primären und sekundären Partikelbildung in stehenden Ultraschallfeldern: Die akustische Agglomeration in starken Ultraschallfeldern ist ein Prozess der sekundären Partikelbildung, d. h. der Koagulation vorhandener Aerosolpartikel. Diese ist für flüssige Aerosolpartikel bekannt und wird in dieser Arbeit am Beispiel von Wassernebel, Zigarettenrauch und Eisaerosol [Bauerecker 1998a und b] untersucht. Ferner soll der Einfluss von Ultraschall auf die primäre Partikelbildung von Wasser- bzw. Eisaerosol aus der gesättigten Gasphase experimentell untersucht werden.

Zum Verständnis der Arbeit werden Grundlagen der akustischen Levitation und Konvektion, der Tropfenverdampfung, der Monolayerbildung an der Phasengrenze Wasser/Luft, der akustischen Agglomeration und homogenen Keimbildung in den einzelnen Kapiteln dargestellt. Technische Möglichkeiten zur Schallfeldkalibrierung in stehenden Ultraschallfeldern werden demonstriert sowie der erfolgreiche Einsatz der IR-Thermographie bei Untersuchungen zur Tropfenverdampfung. Als experimentelle Erweiterung für Untersuchungen in stehenden Ultraschallfeldern wird eine modular aufgebaute und vielseitig einsetzbare Messzelle zur akustischen Levitation und Partikelbildung vorgestellt. Diese sollte insbesondere mit *Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie* kombiniert werden und eine freie Einstellung von Temperatur, Druck und relativer Feuchte erlauben, so dass atmosphärische Bedingungen simuliert werden können.

2 Grundlagen der akustischen Levitation

Die akustische Levitation (*levitas* (lat.) Leichtigkeit) ist ein Phänomen, das in starken, stehenden Ultraschallfeldern (SUSF) mit gasförmigem Trägermedium auftritt und es ermöglicht, kleine, feste und flüssige Proben berührungslos in den Druckknoten des Schallfelds zu positionieren (Abb. 2.1). Die Schwerkraft, dem die levitierte Probe ggf. unterliegt, wird bei geeigneter Stärke des Ultraschallfelds durch die akustischen Levitationskräfte kompensiert. Dabei wird in axialsymmetrischen Ultraschallfeldern zwischen axialen und radialen Positionierungskräften F_z und F_r unterschieden. Die axiale Positionierungskraft wirkt parallel zur Mittelachse des SUSFs, die radiale Positionierungskraft senkrecht dazu. Beide sind Folge der Existenz eines Potentialtopfes an den Druckknoten des SUSFs und können eine passend dimensionierte Probe am radialen und axialen Abwandern aus den Druckknoten hindern. Die Möglichkeiten zur Positionierung einer Probe im SUSF werden bestimmt durch Symmetrie, Energiedichte und Frequenz des stehenden Ultraschallfelds, Schallgeschwindigkeit und Dichte des Proben- und Trägermediums sowie Dimensionierung der Probe und des akustischen Resonators.

Erstmals beschrieben wurde das Phänomen der akustischen Levitation anhand feiner, schwebender Alkoholtröpfchen im stehenden Ultraschallfeld 1933 von *Bücks* und *Müller* [Bücks 1933]. Die theoretischen Grundlagen wurden 1934 von *King* [King 1934] gelegt. Aufgegriffen und weiterentwickelt wurde die Technik in den siebziger Jahren von den amerikanischen und europäischen Weltraumagenturen [Trinh 1985], die ein Verfahren zur präzisen räumlichen Fixierung kleiner Proben unter den Bedingungen der Mikrogravitation suchten, um in Weltraumlabor materialkundliche, physikalische und biologische Experimente durchführen zu können. Aus dieser vielfältigen Forschungs- und Entwicklungsarbeit entstanden zahlreiche Anwendungen der akustischen Levitation auch in Laboratorien auf der Erde, d. h. unter Bedingungen normaler Gravitation. Beispiele hierfür sind Untersuchungen zur Oberflächenspannung und der Viskosität [Trinh 1988, Bayazitoglu 1995, Tian 1995] sowie Schwingungsdynamik levitierter Flüssigkeitsproben [Daidzic 1995, Rüggeberg 1996], Schmelz- und Erstarrungsvorgängen fester Proben [Trinh 1985, Stockhaus 1997], kontrollierten Verdampfungs- und Kondensationsprozessen einzelner Tropfen [Seaver 1989, Yarin 1999, Tuckermann 2002a], Kristallwachstum [Stockhaus 1997], Bildung von Eispartikeln [Bauerecker 1998a und b], Spektroskopie an kleinen Tröpfchen [Cronin 1989] und chemische Mikro- und Spurenanalytik in levitierten Tropfen [Welter 1997, Eberhardt 1999, Rohling 2000, Jacob 2001]. Ein umfassender Überblick über die Grundlagen und Möglichkeiten der akustischen Levitation wurde in den neunziger Jahren von *Lierke* [Lierke 1996] gegeben.

In den folgenden Abschnitten dieses Kapitels werden theoretische Grundlagen, die zum Verständnis der akustischen Levitation und zur Handhabung dieser Technik unablässig sind, kurz erläutert. Betreffs weiterführender Darstellungen sei auf die angeführte Fachliteratur verwiesen.



Abb. 2.1: Akustisch levitierte Styroporkugeln in den Druckknoten eines stehenden Ultraschallfelds zwischen Ultraschallwandler (unten) und Reflektor (oben).

2.1 Grundbegriffe der Akustik

Schallfelder werden durch die Kenngrößen Schalldruck p und Schallschnelle v charakterisiert. Sie sind skalare Größen der einem Schallfeld zugrundeliegenden Druck- bzw. Geschwindigkeitsverteilung, $p(\mathbf{x}, t)$ bzw. $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ mit $v = |\mathbf{v}|$ als Funktion des Ortes \mathbf{x} zur Zeit t , die um zeitlich und räumlich konstante Mittelwerte variieren. Der Schalldruck ist als die Differenz aus Gesamtdruck p_g und statischem Druck p_0 des Mediums in Gleichung (2.1 a) definiert.

$$p = p_g - p_0 \quad (2.1 \text{ a})$$

Desgleichen gilt für die Dichte ρ in Gleichung (2.1 b).

$$\rho = \rho_g - \rho_0 \quad (2.1 \text{ b})$$

Bei der Schallschnelle handelt es sich in fluiden Medien um eine Verschiebungsgeschwindigkeit, die der *Brownschen* Molekularbewegung in Ausbreitungsrichtung der Schallwelle überlagert ist.

In der Akustik werden die räumliche und zeitliche Variation der Druck- und Geschwindigkeitsverteilung von Schallfeldern i. a. durch Wellengleichungen beschrieben. Zur Herleitung der Wellengleichung geht man von der Impuls- (Bewegungsgleichung) und Massenerhaltung (Kontinuitätsgleichungen) im Medium aus:

$$\nabla p + \rho_g \frac{d\mathbf{v}}{dt} = 0, \quad (2.2 \text{ a})$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho_g \mathbf{v}) = 0. \quad (2.2 \text{ b})$$

Ferner werden i. a. zwei Vereinfachungen, die zu einer Linearisierung des Problems führen, vorgenommen:

- Beim totalen Differential des Geschwindigkeitsfelds in der Bewegungsgleichung (2.2 a) wird der konvektive Term vernachlässigt:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \Delta) \mathbf{v} \approx \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}. \quad (2.3)$$

- Die Abhängigkeit von Druck und Dichte wird linearisiert:

$$p(\rho) = \frac{dp}{d\rho} \rho = c^2 \rho \quad (2.4)$$

mit dem Quadrat der Schallgeschwindigkeit c als Proportionalitätsfaktor in Gleichung (2.4). Bei angenommener adiabatischer Zustandsänderung mit $pV^\kappa = \text{const.}$ bzw. $p\rho^{-\kappa} = \text{const.}$ für Schallwellen in gasförmigen Medien ergibt sich daraus für die Schallgeschwindigkeit näherungsweise folgende Abhängigkeit:

$$c^2 = \frac{dp}{d\rho} \approx \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_0 = \kappa \frac{p_0}{\rho_0} = \frac{\kappa R T}{M} = c_0^2 \quad (2.5)$$

mit dem Adiabatenkoeffizienten κ , der allgemeinen Gaskonstanten R , der Temperatur T und der Molmasse M des Mediums.

Mit Hilfe der genannten Vereinfachungen lässt sich aus der Bewegungs- und Kontinuitätsgleichung eine Differentialgleichung (2.6) für den Schalldruck ableiten.

$$\Delta p = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \quad (2.6)$$

Die Differentialgleichung (2.6) gilt in dieser Form ebenso für die Komponenten des Geschwindigkeitsfelds $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ sowie für die Dichte ρ .

Lösungen der Differentialgleichung (2.6) sind Wellengleichungen der Form:

$$p(\mathbf{x}, t) = p_{\max} \left[e^{i(\omega t - \mathbf{kx})} + e^{i(\omega t + \mathbf{kx})} \right]. \quad (2.7)$$

Dabei sind die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ und der Wellenvektor $|\mathbf{k}| = k_0 = 2\pi/\lambda$ über die Frequenz f und Wellenlänge λ der Schallwelle definiert.

Die Komponenten der Kraft \mathbf{F} , die in einem Schallfeld auf ein Volumenelement V mit der Oberfläche S und der Flächennormalen \mathbf{n} wirkt, ergeben sich mit Hilfe von (2a) und (2b) aus der zeitlichen Impulsänderung [Šutilov 1984]:

$$F_i = \frac{\partial}{\partial t} \int_V (\rho v_i) dV = - \oint_S (\rho v_k v_i + p \delta_{ik}) n_k dS = - \oint_S \Pi_{ik} n_k dS \quad (2.8)$$

mit den Komponenten v_i, v_k des Geschwindigkeitsfelds \mathbf{v} und dem Kroneckersymbol δ_{ik} . Der Ausdruck Π_{ik} ist als Spannungstensor bzw. Strahlungsdruck definiert. Dabei wird zwischen dem *Langevinschen* und dem *Rayleighschen* Strahlungsdruck unterschieden. Der *Langevinsche* Strahlungsdruck ist ein Effekt, der in allen Medien auftritt, unter der Voraussetzung, dass ein Massenaustausch an der Grenze des Schallstrahls gegen das in Ruhe befindliche Medium eintreten kann. Der zeitlich gemittelte und gerichtete Strahlungsdruck, der auf eine parallel zu einer ebenen Schallwellenfront liegenden Fläche wirkt, ist gegeben durch Gleichung (2.9).

$$|\overline{\Pi}| = \rho_0 \overline{v^2} = \rho_0 v_{\max}^2 / 2 = 2 \overline{w}_{kin} \quad (2.9)$$

Er ist gleich der doppelten kinetischen Energiedichte w_{kin} . In fortschreitenden Wellen tritt er überall im Schallstrahl auf, in stehenden Wellen nur an Stellen mit nicht verschwindender Schnelle.

Voraussetzung für den *Rayleighschen* Strahlungsdruck ist ein Schallfeld mit unendlicher Ausdehnung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung bzw. ein Schallstrahl, der durch Wände begrenzt wird, so dass kein Austausch des Trägermediums mit einer schallfreien Zone stattfinden kann. Bei Linearität von Druck und Dichte im Trägermedium - dies entspricht einer konstanten Kompressibilität - verschwindet der *Rayleighsche* Strahlungsdruck. Unter der Voraussetzung adiabatischer Zustandsänderungen ist die Entstehung des *Rayleighschen* Strahlungsdrucks in Abb. 2.2 veranschaulicht. Sinusförmige Volumenänderungen haben anharmonische Druckschwankungen zur Folge, so dass sich der mittlere Druck $p_{\text{=}}$ im Trägermedium gegenüber dem Normaldruck p_0 erhöht.

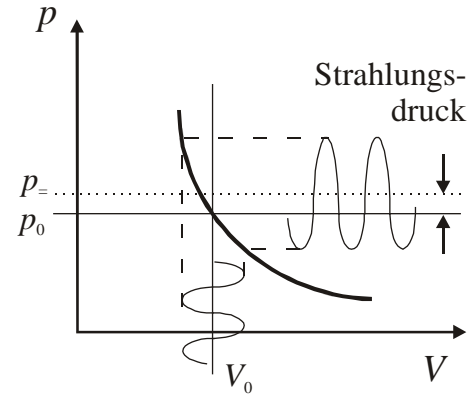


Abb. 2.2: Entstehung des *Rayleighschen* Strahlungsdrucks.

Bei der in einer Welle enthaltenen Energie wird zwischen kinetischer und potentieller Energie unterschieden. Werden diese Energien auf eine Volumeneinheit V bezogen, ergeben sich die entsprechende Energiedichten. Für die zeitlichen Mittelwerte der Energiedichten einer Schallwelle gilt:

$$\overline{w}_{kin} = \frac{1}{2} \rho_0 \overline{v^2} \quad \text{und} \quad \overline{w}_{pot} = \frac{\overline{p^2}}{2 \rho_0 c_0^2} \quad (2.10)$$

Der mit jeglicher Wellenbewegung einhergehende Energietransport wird durch die Intensität I des Schallfelds definiert. Sie ist das Produkt von mittlerer Energiedichte und Ausbreitungsgeschwindigkeit der Schallwelle:

$$I = \overline{w} c_0 \quad (2.11)$$

Die Leistung P eines Schallfelds berechnet sich aus dem Integral der Intensität über eine Fläche S :

$$P = \int_S (I \cdot \mathbf{n}) dS \quad (2.12)$$

mit dem Vektor der Flächennormalen \mathbf{n} .

In der Akustik ist es üblich, Schalldruck, Schallschnelle, Schallintensität und Schallleistung nicht in absoluten Einheiten, sondern in abgeleiteten logarithmischen Größen anzugeben. Diese werden als

Pegel bezeichnet und sind - wie in Tabelle 2.1 angegeben - definiert. Als normierte Bezugsgröße wurde ein Schalldruck von $p_{ref} = 2 \cdot 10^{-5}$ Pa festgelegt, der ungefähr der menschlichen Hörschwelle bei 1 kHz entspricht. Um die Pegel untereinander vergleichbar zu machen, unterscheiden sich die Definitionen für Schalldruck- und Schallschnellepegel um einen Faktor 2 von Schallintensitäts- und Schalleistungspegel, da letztere nach Gleichungen (2.10), (2.11) und (2.12) vom Quadrat des Schalldrucks bzw. Schnelle abhängen.

Tab. 2.1: Normierte Pegelmaße der Akustik in Einheiten von Dezibel (dB).

Schallpegel	Definition	Bezugsgröße
Schalldruckpegel	$L_p = 20 \cdot \log \frac{p}{p_{ref}}$	$p_{ref} = 2 \cdot 10^{-5}$ Pa
Schallschnellepegel	$L_v = 20 \cdot \log \frac{v}{v_{ref}}$	$v_{ref} = 5 \cdot 10^{-8}$ ms ⁻¹
Schallintensitätspegel	$L_I = 10 \cdot \log \frac{I}{I_{ref}}$	$I_{ref} = 10^{-12}$ Wm ⁻²
Schalleistungspegel	$L_P = 10 \cdot \log \frac{P}{P_{ref}}$	$P_{ref} = 10^{-12}$ W

2.2 Levitationskräfte im stehenden Ultraschallfeld

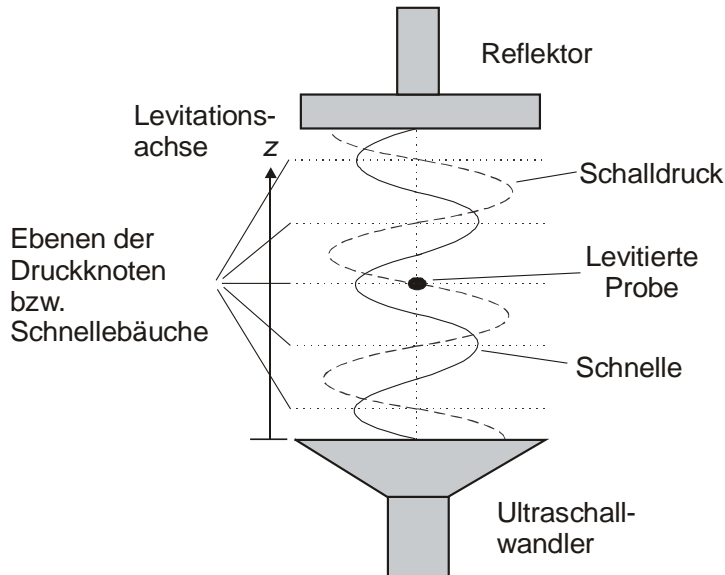


Abb. 2.3: Axialer Schalldruck und Schallschnelle im stehenden Ultraschallfeld zwischen Ultraschallwandler und Reflektor. Das Feld besteht aus einer Abfolge von Druckbäuchen und -knoten bzw. Schnellebäuchen und -knoten. Kleine, feste und flüssige Proben können in den Druckknoten levitiert werden.

Zwischen einem Ultraschallwandler (Sonotrode), der eine annähernd ideale, ebene Schallwelle abstrahlt, und einem entsprechend der Wellenlänge λ der Schallwelle im Abstand $d = n \cdot \lambda / 2$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) positionierten Reflektor bildet sich ein achsensymmetrisches SUSF aus (Abb. 2.3). Unter Vernachlässigung der Richtcharakteristik des Wandlers und der Schallextinktion durch Schalldivergenz und Absorption gelten für die normierten Amplituden von Schalldruck p und Schallschnelle v_z und v_r im SUSF die Stehwellengleichungen (2.13) mit den Besselfunktionen J_i der Ordnung i und dem Ursprung des Zylinderkoordinatensystems (r, z) in einem der Druckknoten des SUSFs [Lierke 1996].

$$\frac{p(r, z, t)}{p_{max}} = \sin k_z z \cdot J_0(k_r, r) \cdot \cos \omega t \quad (2.13 \text{ a})$$

$$\frac{v_z(r, z, t)}{v_{max}} = \frac{k_z}{|\mathbf{k}|} \cos k_z z \cdot J_0(k_r, r) \cdot \sin \omega t \quad (2.13 \text{ b})$$

$$\frac{v_r(r, z, t)}{v_{max}} = \frac{k_r}{|\mathbf{k}|} \sin(k_z z) \cdot J_1(k_r, r) \cdot \sin \omega t \quad (2.13 \text{ c})$$

Axiale und radiale Wellenzahl, k_z und k_r , sind die Komponenten des Wellenzahlvektors \mathbf{k} in Gleichung (2.14).

$$\mathbf{k}^2 = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 = k_z^2 + k_r^2 \quad (2.14)$$

Das Schallfeld besteht in der Symmetrieachse z bei $r = 0$ zwischen Wandler und Reflektor aus einer Abfolge von Druckbäuchen und –knoten bzw. Schnelleknoten und –bäuchen. Schalldruck und Schallschnelle sind um $\pi/2$ räumlich zueinander versetzt (Abb. 2.3) und haben eine zeitliche Phasendifferenz von ebenfalls $\pi/2$. Die maximalen Amplitudenwerte p_{max} und v_{max} sind über die spezifische Schallimpedanz des Mediums $Z_0 = \rho_0 c_0$ in Gleichung (2.15) miteinander korreliert.

$$p_{max} = Z_0 v_{max} \quad (2.15)$$

Die zeitlich gemittelte und normierte Energiedichte im SUSF wird durch eine statische Druckverteilung beschrieben, die sich aus einer (kinetischen) *Bernoulli*-Unterdruck-Komponente und einer (potentiellen) Schalldruckkomponente zusammensetzt. Sie ergeben sich im Ausdruck (2.16 a und b) im wesentlichen aus den Quadraten des Schalldrucks und der Schallschnelle.

$$\overline{w}_{pot} = \sin^2(k_z z) \cdot J_0^2(k_r, r) \quad (2.16 \text{ a})$$

$$\overline{w}_{kin} = \left(\frac{k_z}{|\mathbf{k}|} \right)^2 \cos^2(k_z z) \cdot J_0^2(k_r, r) + \left(\frac{k_r}{|\mathbf{k}|} \right)^2 \sin^2(k_z z) \cdot J_1^2(k_r, r) \quad (2.16 \text{ b})$$

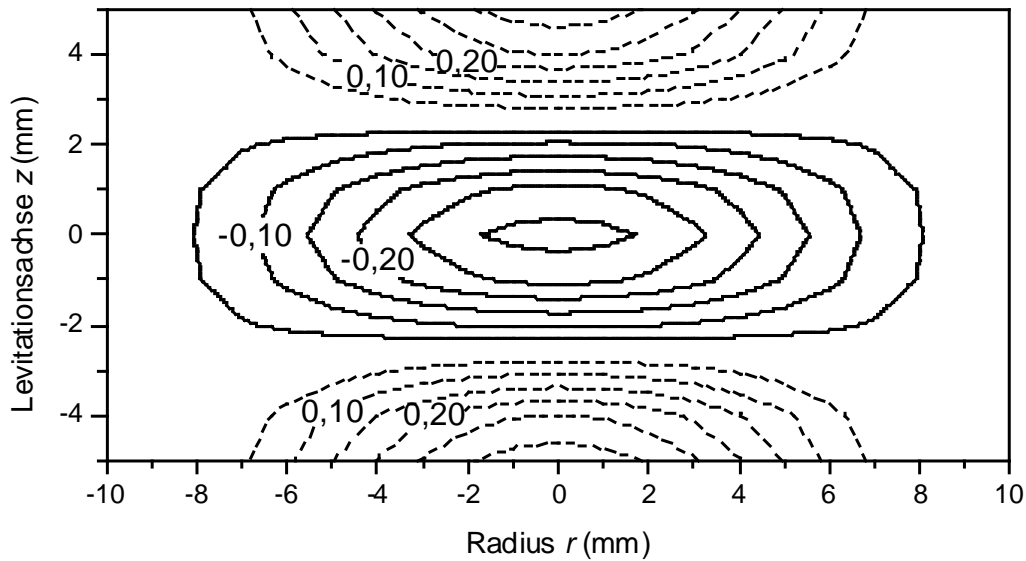


Abb. 2.4: Normiertes Levitationspotential nach Gleichung (2.17) für einen kleinen, sphärischen Wassertropfen im achsensymmetrischen SUSFs eines 20-kHz-Levitators. Für die Berechnungen wurde ein Wellenzahlverhältnis von $k_r/k_z = 0,7$ und als Trägermedium im akustischen Resonator Luft unter Normalbedingungen angenommen. Der Koordinatenursprung (Zylinderkoordinaten) liegt in einem Druckknoten des SUSFs.

Die Energiedichte des Schallfelds bestimmt nach einer Herleitung von *Barmatz* und *Collas* [Barmatz 1985] für kleine sphärische Proben ($r_s \ll \lambda$) der Dichte ρ_s mit Schallgeschwindigkeit des Probenmaterials c_s in einem Trägermedium der Dichte ρ_0 mit einer Schallgeschwindigkeit c_0 das Levitationspotential U :

$$U = \frac{f_1}{3} \overline{w_{pot}} - \frac{f_2}{2} \overline{w_{kin}} \quad (2.17)$$

mit den Faktoren

$$f_1 = 1 - \frac{\rho_0 c_0^2}{\rho_s c_s^2} \text{ und } f_2 = \frac{2(\rho_s - \rho_0)}{2\rho_s + \rho_0}. \quad (2.18)$$

Das Levitationspotential ist beispielhaft in Abb. 2.4 dargestellt. Es weist Potentialtöpfe an den Druckknoten und Potentialberge an den Druckbäuchen auf.

Die akustischen Levitationskräfte ergeben sich aus dem Gradienten des Levitationspotentials:

$$\mathbf{F} = -\nabla U. \quad (2.19)$$

Bei den akustischen Levitationskräften handelt es sich um Kräfte zweiter Ordnung, d. h., die auftretenden Effekte werden erst wirksam, wenn Schalldruck p und Schnelle $|\mathbf{v}|$ gegenüber dem statischen Druck p_0 und der Schallgeschwindigkeit c_0 nicht mehr vernachlässigbar sind. Für eine kugelförmige, schallharte, sphärische Probe mit einem Radius R_s , einem Volumen V_s und einer Dichte ρ_s im Druckknoten des SUSFs ergibt sich nach Integration des axialen Gradienten des Levitationspotentials über die Probenoberfläche eine axiale Positionierungskraft [Lierke 1996]:

$$F_z = \frac{5}{8} k_z \rho_0 v_{\max}^2 V_s f(x) \sin(2k_z z) \quad (2.20)$$

mit dem Geometriefaktor

$$f(x) = \frac{3}{x^2} \left(\frac{\sin x}{x} - \cos x \right) \quad (2.21)$$

als Funktion der relativen Probengröße $x = 2|\mathbf{k}|R_s \ll 2$. Die Levitationskraft F_z resultiert aus dem axial gerichteten Strahlungsdruck auf die Probenoberfläche. Sie kompensiert bei einer axialen Auslenkung z der Probe aus der Ruhelage im Druckknoten die Schwerkraft $F_{grav} = \rho_s V_s g$. Unter Bedingungen der Gravitation levitierte Proben werden, abhängig von ihrer Dichte und ihrem Volumen, stets leicht unterhalb der Druckknoten im SUSF positioniert.

Die normierte Radialkraft ergibt sich nach Gleichung (2.19) [Lierke 1996]:

$$F_r = 4 \frac{k_r}{|\mathbf{k}|} \cdot \frac{J_1(k_r r)}{k_r r} \cdot \left[J_0(k_r r) - \frac{2J_1(k_r r)}{k_r r} \right]. \quad (2.22)$$

Radial auf die Probe wirkende Kräfte, die als *Bernoulli*-Kräfte bezeichnet werden, resultieren aus der Schnelle- und Druckverteilung um die Levitationsachse. Die Schnelle ist am zentralen Levitationsort maximal und nimmt mit größer werdendem Abstand zur Levitationsachse nach außen ab. Wird die Probe radial aus der Ruhelage ausgelenkt, so ist die Schnelle an der der Levitationsachse zugewandten Probenseite höher als an der der Levitationsachse abgewandten Seite. Die Schnelleunterschiede führen zu einer *Bernoulli*-Druckdifferenz, die Ursache für die radial wirkende Rückstellkraft ist.

Das Verhältnis der axialen zur radialen Positionierungskraft liegt in der Größenordnung von 5:1

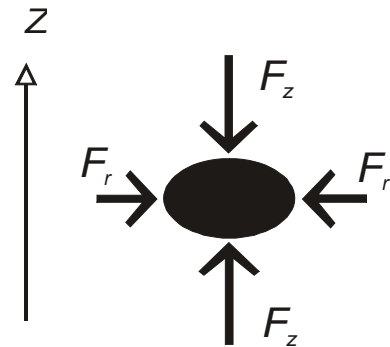


Abb. 2.5: Axiale und radiale Positionierungskräfte im Druckknoten.

[Lierke 1996], so dass in der akustischen Levitation vornehmlich die axiale Positionierungskraft zur Kompensation der Schwerkraft genutzt wird. Bei verformbaren Proben, z. B. Flüssigkeitstropfen, führt das Kräfteverhältnis zu einer Deformation der Probe, so dass levitierte Tropfen bei paralleler Ausrichtung der Levitationsachse z zur Gravitation oblat zu einem Rotationsellipsoid abgeplattet werden (Abb. 2.5). Die Deformation eines levitierten Tropfens nimmt mit dem Schalldruck zu und kann letztendlich zu einem radialen Auseinanderreißen (Desintegration) des Tropfens führen.

2.3 Geometrie eines Ultraschallresonators

In Anlehnung an optische Resonatoren (Laser⁵) können stehende Ultraschallfelder in akustischen Resonatoren zwischen Ultraschallwandler und Reflektor mit Hilfe sich axial in z -Richtung ausbreitender *Gauß*-Strahlen (Abb. 2.6) beschrieben werden [Schnitzler 1998]. Daraus lassen sich anhand der Geometrie des Wandlers und Reflektors einfache Aussagen über die Stabilität des SUSFs im akustischen Resonator treffen. Für genauere Betrachtungen sind Energiedichte bzw. Strahlungsdruck des akustischen Felds mitsamt den Randbedingungen und räumlichen Begrenzungen des Felds zu betrachten [Barmatz 1985]. Experimentelle Untersuchungen über die Dimensionierung des Reflektors [Xie 2001] im Falle eines einachsigen, offenen, akustischen Resonators (Zylindergeometrie) sind weiterhin Gegenstand aktueller Forschung.

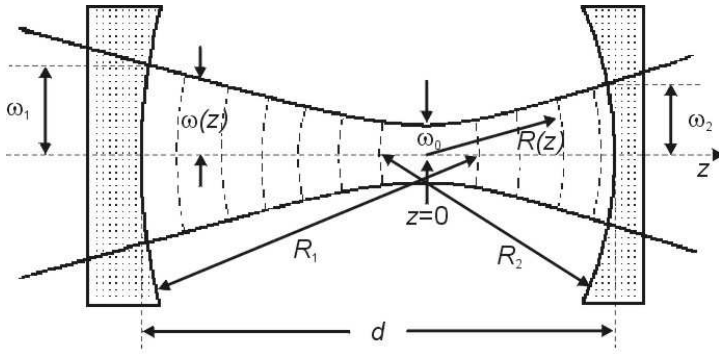


Abb. 2.6: Axiale Ausbreitung eines propagierenden Schallbündels in *Gauß*scher Näherung [Schnitzler 1998]. Bei einer Strahltaile ω_0 am Koordinatenursprung ergeben sich unter Berücksichtigung der Divergenz die Breite $\omega(z)$ des Schallbündels und der Krümmungsradius gleicher Phasenoberflächen $R(z)$ als Funktionen von z .

In der *Gauß*schen Näherung wird die Strahldivergenz in erster Ordnung berücksichtigt. Wichtige Parameter des Strahlengangs sind der Strahlradius $\omega(z)$ und der Krümmungsradius der Phasenoberflächen $R(z)$:

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \quad \text{und} \quad R(z) = z + \frac{z_R^2}{z} \quad (2.23)$$

mit der Strahltaile $\omega(z=0) = \omega_0$ und der Rayleighlänge $z_R = \pi\omega_0^2/\lambda$.

Die Stabilität des Resonators hängt wesentlich vom Abstand d zwischen Ultraschallwandler und Reflektor sowie den Krümmungsradien R_1 und R_2 von Wandler und Reflektor ab. Unter Verwendung der Abkürzung $g_i = 1 - (d/R_i)$ lässt sich aus den Anschlussbedingungen an Reflektor und Wandler ein Stabilitätskriterium für den Resonator formulieren:

$$0 \leq g_1 g_2 \leq 1. \quad (2.24)$$

Stabile Resonatorbedingungen liegen demnach innerhalb der in Abb. 2.7 weiß markierten Flächen des Stabilitätsdiagramms. Für den Fall eines planen Wandlers ($g_2 = 1$) ergeben sich aus dem Stabilitätskriterium ($d \leq R_1 \leq \infty$) stabile Bedingungen für den planen ($R_1 = \infty$), semikonfokalen ($R_1 = 2d$) und semikonzentrischen ($R_1 = d$) Resonator.

⁵ Akronym für *light amplification by stimulated emission of radiation* (engl.), mit der bestimmte Lichtquellen bezeichnet werden, die Strahlung hoher spektraler Dichte und Intensität in einen sehr kleinen Raumwinkel emittieren.

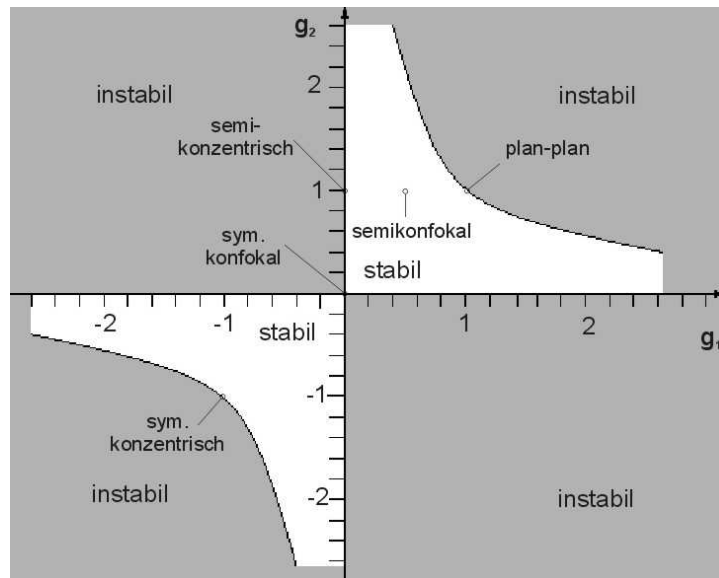


Abb. 2.7: Stabilitätsdiagramm für akustische Resonatoren.

Der semikonfokale Resonator ist in der Justage am wenigsten kritisch, da er in der Mitte des Stabilitätsbereiches liegt. Die Strahltaile ω_0 am Ultraschallwandler ist unter Resonanzbedingungen gegeben durch

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\lambda d}{\pi}} = \sqrt{\frac{n}{2\pi}} \lambda. \quad (2.25)$$

Bei akustischen Resonatoren beträgt der Abstand d zwischen Wandler und Reflektor in der Regel nur einige Vielfache der halben Wellenlänge (z. B. $n = 5$). Daraus resultiert eine Strahltaile in der Größenordnung der Wellenlänge. Um störende Interferenzen in der Strahlcharakteristik des Ultraschallwandlers zu vermeiden, ist es sinnvoll, den Radius des Wandlers kleiner als die Wellenlänge zu wählen [Meyer 1967]. Im Fall des semikonfokalen Resonators kann dadurch nicht die ganze Grundmode des *Gauß*-Strahls angeregt werden, was zu Verlusten im Schallfeld führt.

Der semikonzentrische und der plane Resonator liegen am Rande des Stabilitätsbereichs und sind somit hinsichtlich der exakten Justage kritisch. Zudem beträgt die Strahltaile des semikonzentrischen Resonators am Wandler ungefähr null, während sie am Reflektor gegen unendlich strebt. Der semikonzentrische Resonator ist deshalb nur stabil, wenn der gekrümmte Reflektor eine volle Halbkugel darstellt.

2.4 Grenzen der akustischen Levitation

Typische Ultraschallfrequenzen, die in der akustischen Levitation verwendet werden, liegen im Bereich von 20 - 100 kHz. Dies entspricht einer Wellenlänge unter normalen atmosphärischen Bedingungen von 3,4 - 17 mm. Da sehr intensive Schallfelder (150-170 dB) zur akustischen Levitation notwendig sind, werden Frequenzen unterhalb 20 kHz, der menschlichen Hörschwelle, selten verwendet, obgleich die maximale Probengröße, die in einem akustischen Levitator stabil positioniert werden kann, umgekehrt proportional zur Frequenz ist. Allgemein erfahren Proben ab einer Größe von $\lambda/2$ mit wachsender Größe eine abnehmende Levitationskraft. Proben, die größer als das 0,72fache der Wellenlänge sind, können nicht levitiert werden [Lierke 1996]. Bei flüssigen Proben ist die maximale Probengröße ferner abhängig von der Oberflächenspannung. Aufgrund der unterschiedlich starken radialen und axialen Kräfte, die auf einen levitierten Tropfen wirken, wird dieser deformiert: Dies beginnt mit einer Abplattung entlang der Polachse und führt schließlich zu einem radialen Auseinanderreißen (Desintegration) des Tropfens bei steigendem Schallpegel.

Quantitativ ergibt sich die Deformation aus dem Quotienten aus dem *Bernoulli*-Unterdruck in den Druckknoten

$$p_B = \rho_0 v_{\max}^2 / 2, \quad (2.26)$$

der anschaulich eine Sogwirkung beschreibt, und dem durch die Oberflächenspannung verursachten Kapillardruck im Tropfen

$$p_\sigma = 4\sigma/d. \quad (2.27)$$

Dieser Quotient wird als akustische Bondzahl $N_{Ba} = p_B/p_\sigma$ definiert. Untersuchungen [Lierke 1996] ergaben, dass Tropfen mit $N_{Ba} \approx 1,5$ nicht mehr stabil levitierbar sind. Daraus lässt sich für Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Dichten und Oberflächenspannungen ein maximaler Probendurchmesser ableiten. Typische Durchmesser für levitierte Flüssigkeitsproben liegen in der Größenordnung von einigen Millimetern (s. Tab. 2.2). Allgemein steigt der maximale Probendurchmesser mit zunehmender Oberflächenspannung und abnehmender Dichte der Flüssigkeit.

Die untere Grenze der levitierbaren Probengröße ist neben der Frequenz von der kinematischen Viskosität des umgebenden Mediums abhängig. Durch die Druckverteilung im SUSF wird akustische Konvektion (s. Abschnitt 2.5) um die levitierte Probe hervorgerufen. Zur stabilen Levitation müssen die Trägheitskräfte der Probe größer sein als die Reibungskraft, die durch die kinematische Viskosität des Mediums entsteht. Als theoretische untere Grenze für den Probendurchmesser D lässt sich daraus eine Beziehung ableiten [Landau 1966]:

$$\sqrt{\frac{\nu}{2\pi f}} < D. \quad (2.28)$$

Mit der Viskosität von Luft $\nu_{\text{Luft}} = 13,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ergibt sich aus Gleichung (2.28) eine untere Grenze des Probendurchmessers von 26 μm bei 20 kHz und 15 μm bei 58 kHz.

Tab. 2.2: Maximaler Durchmesser und maximales Volumen levitierter Tropfen verschiedener Flüssigkeiten unter Normalbedingungen.

Flüssigkeit	Oberflächen- spannung σ (10^{-5} N/cm) [Lide 1998]	Dichte ρ_0 (g/cm^3)	maximaler Durchmesser (mm)	maximales Volumen (μL)
Wasser	71,99	1,00	6,64	152,95
n-Hexan	17,89	0,66	4,07	35,34
n-Octan	21,14	0,70	4,30	41,56
n-Decan	23,37	0,73	4,42	45,36
Methanol	22,07	0,79	4,13	36,97
Ethanol	21,97	0,79	4,12	36,72
Decanol	28,51	0,83	4,58	50,41
Glycerin	63,40	1,26	5,55	89,38
Aceton	23,46	0,79	4,26	40,52
Methylenchlorid	27,20	1,33	3,54	23,16
Methylenbromid	39,05	2,49	3,10	15,55
Quecksilber	485,48	13,55	4,68	53,70

2.5 Akustische Konvektion

In einer idealen Schallwelle ohne räumliche Abschwächung findet kein Massentransport statt. Im stehenden Schallfeld eines akustischen Levitators, das sich einerseits aufgrund von Schallextinktion durch Strahlungsdivergenz und Absorption räumlich abschwächt und andererseits am Reflektor und an levitierten Proben gestreut wird, entstehen Strömungen im Trägermedium, sogenannte akustische Konvektionen. Durch die räumliche Abschwächung einer sich frei in den Raum ausbreitenden Schallwelle erfahren die Volumenelemente des Trägermediums aufgrund des abnehmenden Strahlungsdrucks eine Kraft, die sie aus ihrer Gleichgewichtsposition herausdrängt. Über mehrere Perioden führt dies zu einer Strömung, die die einzelnen Volumenelemente aus dem Schallfeld trägt. Dieser Mechanismus, der nur bei starken, gerichteten Ultraschallfeldern relevant ist, führt zu sogenannten Ultraschall- oder Quarzwinden [Šutilov 1984], die mit hohen *Reynoldszahlen*⁶ einhergehen. Für genauere Betrachtungen sind die Kompressibilität des Trägermediums und die Kontinuität der gesamten Strömung zu berücksichtigen [Nyborg 1965].

In stehenden Ultraschallfeldern, in der die Schallwelle zwischen Wandler und Reflektor hin und her reflektiert wird, kann die axiale akustische Strömung abhängig von der Reflektorform und äußerer Begrenzung des SUSFs entweder vom Ultraschallwandler zum Reflektor oder vom Reflektor zum Ultraschallwandler gerichtet sein [Trinh 1994]. Ferner wird bei hohen Schalldruckpegeln die

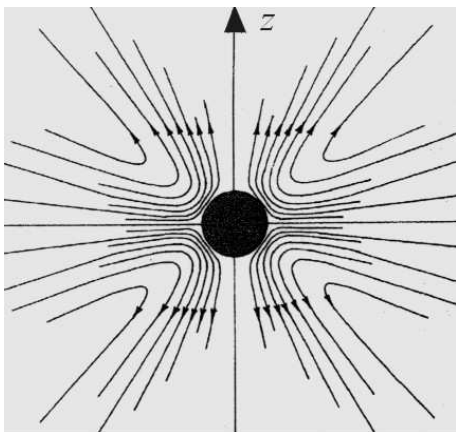


Abb. 2.9: Schnitt entlang der Levitationsachse z durch das rotations-symmetrische Strömungsfeld um eine akustisch levitierte Probe im Druckknoten [Lee 1990].



Abb. 2.8: Akustische Konvektion innerhalb des stehenden Ultraschallfelds eines 20-kHz-Levitators (Schallpegel ca. 168 dB). Wassernebel, der aus einer Öffnung in der Mitte des Ultraschallwandlers (unten) strömt, verwirbelt in der Höhe des ersten Druckknotens.

akustische Strömung derart verformt, dass sich in Höhe der Druckknoten (bzw. Schnellebäuche) achsensymmetrische Wirbelfelder (engl.: *eddies*) ausbilden. Diese Wirbelfelder (Abb. 2.8) sind u. a. zu beobachten, wenn durch eine Düse im Ultraschallwandler oder Reflektor ein axialer, laminarer Gasstrom im SUSF induziert wird [Yarin 1997].

Im Nahbereich levitierter Proben in stehenden Ultraschallfeldern entsteht aufgrund der Streuung der Schallwelle eine zusätzliche Konvektionsströmung an den Druckknoten [Lee 1990]. Der Nahbereich ist definiert als

$$= (2/\omega)^{1/2} \quad (2.29)$$

mit der Viskosität des Trägermediums ν und der Kreisfrequenz ω der Schallwelle. Aufgrund dieser Konvektionsströmung wird eine Probe, die im Druckknoten eines SUSFs levitiert ist, in ihrer Äquatorebene radial vom Trägermedium angeströmt, während dieses an den Polen der Probe axial wieder

⁶ Die nach dem engl. Physiker *Reynolds* (1842–1912) benannte *Reynoldszahl* Re ist als dimensionslose Kennzahl und als Verhältnis von Trägheits- zu Reibungskräften in strömenden Flüssigkeiten definiert. Ihr Wert ermöglicht Aussagen über die Art der Strömung (laminare und turbulente Strömung).

wegströmt und letztendlich in der Ebene der Druckbäuche radial aus dem SUSF strömt. Es bilden sich im Nahbereich um die levitierte Probe Wirbelfelder aus (Abb. 2.9). Bei einer axialen Verschiebung der Probe aus dem Druckknoten des SUSFs treten Asymmetrien im Strömungsfeld auf [Lee 1990, Zhao 1999]. Obgleich letztgenannte Wirbelfelder nur im Nahbereich levitierter Proben auftreten, stellen sie einen signifikanten Konvektionsmechanismus dar und bilden einen starken Antrieb für die akustische Strömung insgesamt.

Die verschiedenen Arten der akustischen Konvektion überlagern sich im abgestimmten akustischen Resonator. Aus der Konvektion resultiert ein gegenüber einer in ruhendem Gas befindlichen Probe erhöhter Wärme- und Stofftransport. Dieser wird durch die dimensionslosen *Nusselt*- und *Sherwood*zahlen beschrieben. Sie sind als Faktoren definiert, die den konvektionsbedingten Anstieg des Wärme- bzw. Masseflusses zwischen levitierter Probe und Umgebung im Vergleich zum konvektionsfreien Fall beschreiben. *Nusselt*- und *Sherwood*zahl hängen u. a. von der Frequenz und der Energiedichte des Schallfelds, dem Probendurchmesser und dem Umgebungsgas ab. Unter üblichen Bedingungen der akustischen Levitation von Wassertropfen in Luft liegen *Nusselt*- und *Sherwood*zahl in der Größenordnung von 1 bis 10 [Lierke 1996].

2.6 Aufbau eines akustischen Levitators

Der Aufbau der in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Ultraschalllevitatoren ist in Abb. 2.10 schematisch dargestellt. Zur Erzeugung hoher Schallintensitäten werden in der akustischen Levitation vorwiegend piezoelektrische Wandler eingesetzt. Als piezoelektrischer Effekt wird die Erzeugung elektrischer Ladungen auf der Oberfläche bestimmter Ionenkristalle durch mechanische Deformation bzw. Spannung bezeichnet. Umgekehrt kann eine mechanische Verformung derartiger Kristalle durch Anlegen äußerer elektrischer Felder hervorgerufen werden. Voraussetzung für das Auftreten von Piezoelektrizität ist das Vorhandensein einer polaren Achse ohne Symmetriezentrum in der Kristallstruktur [Kuttruff 1988]. Gebräuchliche Piezomaterialien sind Quarz, Turmalin, Seignettesalz (Kaliumnatriumtartrat), Zinksulfid und Rohrzucker. In der Ultraschalltechnik sind vor allem polykristalline Keramiken wie Bariumtitanat und Bleizirkonattitanat von Bedeutung.

Durch Anlegen elektrischer Wechselspannung an Piezokeramiken werden diese zu mechanischen Dickschwingungen angeregt, die mit Hilfe eines geeigneten mechanischen Aufbaus (Horn, Schwinger) auf das Trägermedium im Resonator übertragen werden. Um eine gute Ankopplung zwischen Piezokeramik und Trägermedium zu erreichen und hohe Schallintensitäten im Trägermedium zu erzeugen, ist eine geeignete Dimensionierung und Formgebung der Piezokeramik und des mechanischen Aufbaus zur Amplitudenverstärkung und -transformation notwendig. Die Schwingungsformen sowie die Resonanzfrequenzen und -amplituden im elektromechanischen Wandler werden primär durch dessen Geometrie und Material bestimmt. Ungünstig bei der

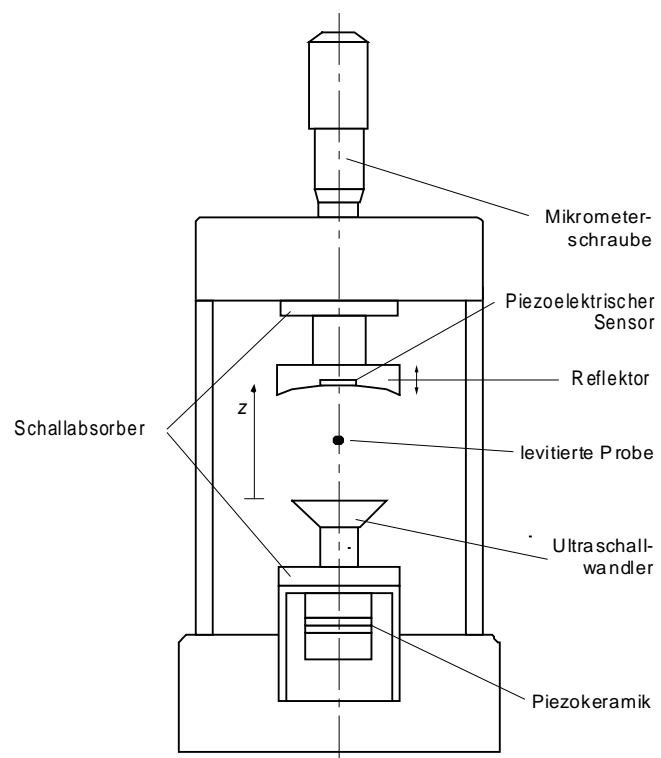


Abb. 2.10: Schematischer Aufbau eines Ultraschalllevitators.

Übertragung des Schalls auf gasförmige Trägermedien ist der große Unterschied in den Schallwiderständen. Dieser ist im mechanischen Aufbau (Material z. B. Titan) gegenüber dem Schallwiderstand von Luft unter normalen atmosphärischen Bedingungen um einen Faktor 10^5 bis 10^6 erhöht, wohingegen er gegenüber Wasser nur etwa um einen Faktor 10 größer ist.

Übliche Formen des mechanischen Aufbaus sind in Abb. 2.11 dargestellt. Bei einem Kolbenschwinger wird die Schallwelle über einen longitudinal schwingenden Kolben auf das Trägermedium übertragen. Dabei schwingt die Oberfläche des Kolbens mit möglichst großer Amplitude phasenstarr, d. h. zur Ausbreitungsrichtung des Schalls senkrechte Ebenen schwingen zeitlich in Phase [Kuttruff 1988]. Bei einem Biegeschwinger wird die Schallwelle über einen dünnen Kolben auf eine kreisförmige Strahlungsplatte übertragen, die zu resonanten Biegeschwingungen angeregt wird. Hierbei treten in der Ebene der Strahlungsplatte Knotenringe auf, in denen die abgestrahlte Schallintensität gleich Null ist.

Zur Erzeugung eines stehenden Ultraschallfelds wird die ausgekoppelte Schallwelle an einem dem Wandler gegenüberliegenden Reflektor in sich zurückgeworfen. Auf die Geometrie des Resonators, insbesondere des Krümmungsradius des Reflektors wurde bereits in Abschnitt 2.3 ausführlich eingegangen. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Ultraschalllevitatoren wurden konkave Reflektoroberflächen mit einem Krümmungsradius bevorzugt, der dem doppelten Abstand zwischen Wandler und Reflektor entspricht (semikonfokaler Resonator). Die Resonatorlänge, der Abstand zwischen dem Ultraschallwandler und Reflektor, kann mit Hilfe einer Mikrometerschraube am Reflektor (Abb. 2.10) eingestellt werden.

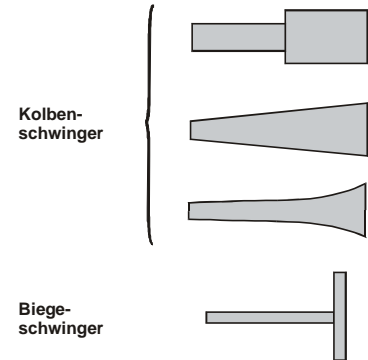


Abb. 2.11: Formen mechanischer Ultraschallwandler.

Die in dieser Arbeit zur Untersuchung des Phänomens der Kaltgas- bzw. Dichtefallen (s. Kapitel 4), der Verdampfung levitierter Tropfen (s. Kapitel 5) und der akustischen Agglomeration von Partikeln (s. Abschnitt 6.2) verwendeten akustischen Levitatoren der Fa. DANTEC/invent⁷ sind in der Literatur ausführlich beschrieben [DANTEC 1995, Welter 1995, Lierke 1996]. Es standen Levitatoren mit Arbeitsfrequenzen von 20 kHz und 58 kHz zur Verfügung. Dies entspricht unter Normalbedingungen in Luft einer Wellenlänge von 17 bzw. 5,7 mm. Sonotrode und Reflektor besitzen im Falle des 20-kHz-Levitor einen Durchmesser von 30 bzw. 40 mm, im Falle des 58-kHz-Levitors 12 bzw. 18 mm. Mit Hilfe der Mikrometerschraube am Reflektor können stehende Ultraschallfelder mit 4-8 Druckknoten in der zentralen Levitationsachse eingestellt werden. Als Resonatorlänge wurde in der Regel das Zweieinhalbfache bzw. Dreieinhalbfache der Wellenlänge gewählt. Der mittlere Druckknoten wurde für eine stabile Positionierung von Proben im SUSF bevorzugt, da es in der Nähe von Ultraschallwandler und Reflektor leicht zu Unregelmäßigkeiten im SUSF kommt. Um zum Teil störende Konvektion durch äußere Einflüsse im SUSF auszuschließen, gibt es die Möglichkeit der Kapselung durch Glas- bzw. Plexiglaszylinder. Des weiteren wurde in dieser Arbeit ein akustischer Levitator mit einer leistungsstarken 500-W-Sonotrode der Fa. Dr. Hielscher GmbH⁸ bei einer Arbeitsfrequenz von 20 kHz konzipiert, aufgebaut und erprobt. Dieser Levitator wurde beim Aufbau einer Messzelle zur Partikelbildung und akustischen Levitation verwendet (s. Abschnitt 6.3).

⁷ DANTEC/invent GmbH, Am Weichselgarten 7, D-91058 Erlangen

⁸ Dr. Hielscher GmbH, Warthestr. 21, D-14513 Teltow, <http://www.hielscher.com>

3 Schallfeldkalibrierung

Eine wichtige Größe bei der Beschreibung von Phänomenen in stehenden Ultraschallfeldern ist die Stärke des Schallfelds. Diese wird i. a. über den Schalldruckpegel (engl.: sound pressure level, SPL) definiert und in abgeleiteten logarithmischen Einheiten (Dezibel, dB) angegeben (Tab. 2.1). Die Messung des Schalldruckpegels im SUSF eines akustischen Levitators ist über verschiedene indirekte und direkte Methoden möglich. Die Schwierigkeit bei den unterschiedlichen Messverfahren besteht zum einen in der räumlichen Auflösung, zum anderen in der absoluten Kalibrierung. In stehenden Ultraschallfeldern variiert der Schalldruck zwischen Druckbäuchen und –knoten. Ihr Abstand liegt bei Standardbedingungen und Frequenzen zwischen 20-100 kHz zwischen 1,5-8,5 mm. Geeignete Messsonden (z. B. Mikrofone) besitzen z. Zt. Durchmesser von einigen Millimetern⁹. Dies begrenzt die räumliche Auflösung direkter Messverfahren und führt zu einer Störung des Felds durch die Messsonde. Indirekte Messverfahren besitzen den Nachteil, dass sie nur punktuelle Messungen erlauben und einer geeigneten Kalibrierung bedürfen.

Aus diesen Gründen werden in diesem Kapitel verschiedene Methoden zur Messung des Schalldruckpegels im SUSF vorgestellt. Ziel war es, aus den dargestellten Verfahren eine geeignete Abschätzung für den absoluten Schalldruckpegel in der Größenordnung von einigen Dezibel und der räumlichen Verteilung des stehenden Ultraschallfelds bei den verwendeten akustischen Levitatoren zu gewinnen.

3.1 Leistungskalibrierung der Ultraschalllevitatoren

Die an der Piezokeramik eingespeiste elektrische Hochfrequenz(HF)-Leistung ist im Resonanzfall des SUSFs und unter Vernachlässigung eines leistungsabhängigen Übertragungsfaktors linear zur Schallintensität [Stockhaus 1997, Yarin 1998]. Dies ermöglicht durch Messung der HF-Leistung eine relative Kalibrierung der Stärke des SUSFs. Im Falle der akustischen Levitatoren der Fa. DANTEC/invent GmbH⁶ wird die an der Piezokeramik anliegende elektrische HF-Leistung in beliebigen Einheiten am Versorgungsgerät angezeigt. Nach Auskunft des Herstellers liegt ihre absolute Größe im Bereich von 1–10 Watt [DANTEC 1995]. Darüber hinaus konnte durch Messung der Spannungsamplitude der anliegenden HF-Leistung gezeigt werden (Abb. 3.1), dass im Falle des 20-kHz-Levitators die angezeigte HF-Leistung proportional zum Amplitudenquadrat und im Falle der 58-kHz-Levitatoren einfach proportional zur anliegenden Spannungsamplitude ist. Dieser Unterschied erklärt sich aus einer konstanten Stromstärkevorgabe bei den 58-kHz-Levitatoren im Gegensatz zum 20-kHz-Levitator.

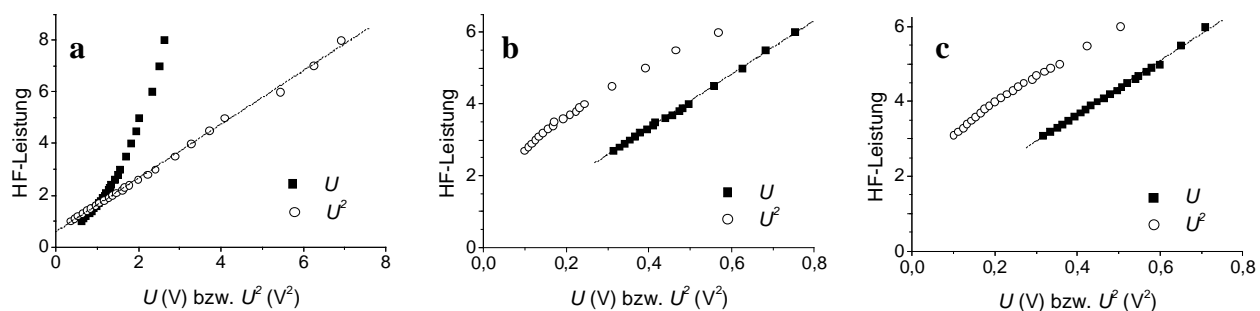


Abb. 3.1: Kalibrierung der elektrischen Hochfrequenz(HF)-Leistung des Ultraschallwandlers (in beliebigen Einheiten) gegenüber der Versorgungsspannung U . Beim 20-kHz-Levitator (a) ist die an der Versorgungseinheit angezeigte HF-Leistung proportional zum Quadrat der Spannung, während sie bei den 58-kHz-Levitatoren (b) und (c) proportional zur Spannung ist.

⁹ Zur Zeit werden von der Fa. Sonion A/S, Byleddet 12-14, DK-4000 Roskilde, <http://www.sonion.com>, Chip-getragene Schallsensoren aus Silicium mit Kantenlängen von $2 \times 3 \times 0,7 \text{ mm}^3$ entwickelt [Rombach 2002].

3.2 Drop-out-Methode zur Schallfeldkalibrierung

Bei der akustischen Levitation kompensiert die Levitationskraft F_z (s. Gleichung (2.15)) die Schwerkraft F_{grav} der levitierten Probe, solange $F_z = F_{grav}$ gilt. Sinkt der Betrag der Levitationskraft unter den der Schwerkraft, kann die Probe nicht weiter levitiert werden und fällt aus dem SUSF heraus (engl.: *drop-out*). An diesem Punkt ist es möglich, den Schalldruck aus dem Kräftegleichgewicht $F_z = F_{grav}$ und unter Verwendung von Gleichung (2.15) zu bestimmen:

$$p_{eff} = \frac{p_{max}}{\sqrt{2}} = \frac{4R_s \rho_s \rho_0 g c_0^2}{5x \cdot f(x)}. \quad (3.1)$$

Daraus lässt sich der Schalldruckpegel im SUSF in Dezibel (dB) angeben [Yarin 1998]:

$$SPL(dB) = 20 \log(p_{eff}) + 74. \quad (3.2)$$

Für den 20-kHz-Levitator der Fa. DANTEC/invent GmbH wurde eine Schallfeldkalibrierung mit Hilfe dieser Methode durchgeführt (Abb. 3.2). *Drop-out*-Experimente wurden mit Flüssigkeiten unterschiedlicher Dichte durchgeführt, um mehrere Kalibrationspunkte zu erhalten. Dabei stellte sich in guter Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen den auf dem Versorgungsgerät angezeigten und an der Piezokeramik anliegenden HF-Leistungen und den ermittelten Schalldruckpegeln.

Eine Kalibrierung der 58-kHz-Levitatoren war mit dieser Methode nicht möglich, da *drop-out*-Bedingungen für die verschiedenen Flüssigkeiten mit Hilfe der durch die Versorgungsgeräte einstellbaren Schallfeldleistungen nicht realisiert werden konnten.

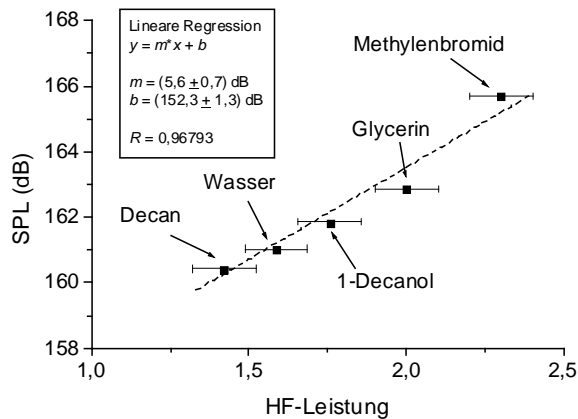


Abb. 3.2: Schallfeldkalibrierung des SUSFs im 20-kHz-Levitator mit Hilfe der *drop-out*-Methode mit Flüssigkeiten unterschiedlicher Dichte.

Experimentbedingungen: Levitation im zweiten Druckknoten über dem Ultraschallwandler, Resonatorabstand $d = 2\lambda$, Trägermedium Luft bei 20 °C und 45% RH.

3.3 Tropfendeformation

Die unterschiedliche Größe der axialen und radialen Levitationskräfte in einem achsensymmetrischen SUSF führen zu einer Deformation levitierter Tropfen. Die Stärke der Deformation, die i. a. über das Verhältnis von horizontalem (R_{hor}) zu vertikalem (R_{vert}) Tropfendurchmesser (engl.: *aspect ratio*) definiert wird, ist u. a. abhängig von der Tropfengröße (Radius R_0), der Oberflächenspannung σ der Flüssigkeit im Trägermedium (Kompressibilität β_0) und dem Schalldruckpegel. Es ist daher naheliegend, nach einer Beziehung zwischen Tropfenform und Schalldruckpegel zu suchen. Erste theoretische Untersuchungen dazu wurden von Martson [Martson 1980] durchgeführt, die zu einem analytischen Ausdruck für die Tropfengestalt $R(\theta)$ führten:

$$R(\theta) = R_0 - \frac{3}{64\sigma} (3 \cos^2 \theta - 1) R_0^2 p_{max}^2 \beta_0 \left(1 + \frac{7}{5} (|\mathbf{k}| R_0)^2 \right). \quad (3.3)$$

Nach diesem Ansatz lässt sich die Tropfendeformation als Funktion des Schalldrucks durch den Ausdruck

$$\frac{R_{hor}(\theta = 90^\circ)}{R_{vert}(\theta = 0^\circ)} = \frac{1 + a \cdot p_{max}^2}{1 - 2a \cdot p_{max}^2} \quad (3.4)$$

mit dem Fitparameter a nähern. Der Ansatz von *Martson* zeigt allerdings nur für kleine Tropfen und eine geringe Tropfendeformation eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit experimentellen Daten [Trinh 1986]. Wie in Abb. 3.3 gezeigt, steigt die Deformation mit steigender Stärke des SUSFs viel rascher an, als es nach (3.3) bzw. (3.4) zu erwarten ist. Ferner steigt zwar die Tropfendeformation zunächst mit zunehmendem Tropfenradius, sinkt aber nach Durchlaufen eines Maximums zu großen Tropfen wieder ab. Dieser Effekt wurde in bisherigen Untersuchungen zur Tropfendeformation nicht festgestellt.

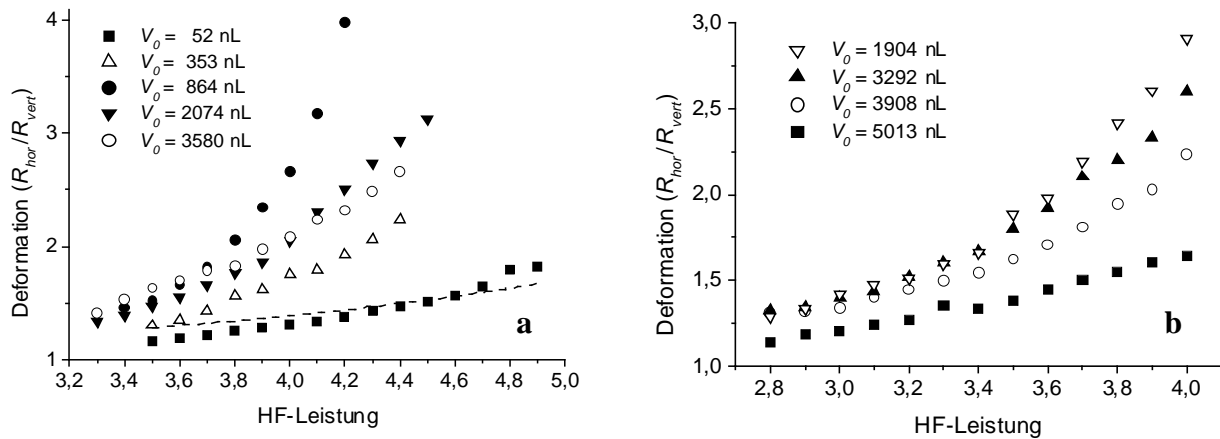


Abb. 3.3: Deformation von Glycerintropfen unterschiedlicher Größe im SUSF eines 58-kHz-Levitators bei 20 °C Umgebungstemperatur und 36% RH **(a)** bzw. 70% RH **(b)** relativer Feuchte als Funktion der eingespeisten HF-Leistung (in beliebigen Einheiten). Die Tropfen waren jeweils im mittleren Druckknoten levitiert bei einer Resonatorlänge von $d = 5 \lambda/2$. Eine Kurvenanpassung (gestrichelte Linie in **(a)**) für die Deformation nach Gleichung (3.4) bei einem Tropfenvolumen $V_0 = 52$ nL liefert lediglich eine qualitative Übereinstimmung.

Deutlich genauere Ergebnisse bei der Beschreibung der Tropfendeformation liefern numerische Modelle, die zum einen die vertikale Verschiebung des Tropfens aufgrund der Schwerkraft aus dem Druckknoten und zum anderen die wechselseitige Beziehung zwischen Tropfenform und Schallfeld berücksichtigen. Die Tropfenform wird durch Lösung der *Young-Laplace*-Gleichung beschrieben

$$\sigma \nabla \mathbf{n} = \Delta p = \Delta p_{rad} + \Delta p_{grav} + \Delta p_{stat} \quad (3.5)$$

Die Druckdifferenz p an der Tropfenoberfläche mit der Flächennormalen \mathbf{n} setzt sich aus Beiträgen des akustischen Schallfelds (p_{rad}), der Schwerkraft (p_{grav}) und des statischen Drucks (p_{stat}) innerhalb und außerhalb des Tropfens zusammen. Vielfältige theoretische wie experimentelle Untersuchungen zur Beschreibung der Tropfendeformation und zur numerischen Lösung der *Young-Laplace*-Gleichung sind von *Tian et al.* und *Shi und Apfel* [Tian 1993, Tian 1995, Shi 1996] sowie von *Yarin et al.* [Yarin 1998] durchgeführt worden. Letzterem gelang es, aus der Tropfenform auf den Schalldruckpegel zu schließen. Im Rahmen dieser Arbeit war eine Auswertung der experimentell bestätigten Tropfendeformation (Abb. 3.3) mit Hilfe von numerischen Modellen nicht möglich.

Ein weiterer Effekt der Wechselwirkung zwischen Schallintensität und Tropfendeformation ist eine scheinbare, mit der Tropfendeformation einhergehende Volumenänderung (Abb. 3.4). Tropfenparameter wie Oberfläche und Volumen werden in dieser Arbeit – wie in Abschnitt 5.1

dargestellt – aus den gemessenen vertikalen und horizontalen Tropfenradien unter Annahme einer rotationsellipsoidalen Tropfenform berechnet. Diese Annahme scheint bei größeren Tropfendehformationen nicht mehr gegeben. Die Form des levitierten Tropfens passt sich abhängig vom Tropfenradius bei großer Schallintensität stärker den Isolinien im Levitationspotential (Abb. 2.4) an. Es ist anzunehmen, dass diese im realen SUSF eine vom Rotationsellipsoiden abweichende Kontur besitzen. Daraus resultiert eine scheinbare Volumenabnahme bei höherer Schallintensität bzw. stärkerer Deformation des Tropfens. Eine Volumenveränderung aufgrund von Kompression ist bei isothermen Kompressionsmodulen von $4,57 \cdot 10^{10} \text{ m}^2/\text{N}$ für Wasser bzw. $3,72 \cdot 10^{10} \text{ m}^2/\text{N}$ für Glycerin unter Normalbedingungen in der gemessenen Größenordnung auszuschließen.

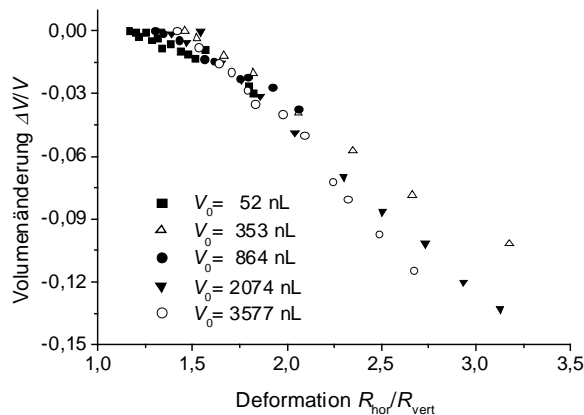


Abb. 3.4: Scheinbare Volumenänderung levitierter Glycerintropfen als Funktion ihrer Deformation im SUSF eines 58-kHz-Levitators.

3.4 Schallpegelmessung mit Hilfe eines Mikrofons

Mit Hilfe eines Mikrofonkopfes (Typ 4136) mit einem Durchmesser von 3,1 mm und einem nachgeschaltetem Verstärker (*Nexus*) der Fa. *Brüel & Kjaer GmbH*¹⁰ wurde der Schallpegel im SUSF der akustischen Levitatoren direkt bestimmt. Die kalibrierte Ausgangsspannung des Kondensatormikrofons, die proportional zum Schalldruck ist, lässt sich nach Tab. 2.1 in den Schallpegel umrechnen. Nachteil dieser Methode ist, dass der Durchmesser des Mikrofonkopfes nicht vernachlässigbar klein gegenüber der akustischen Wellenlänge ist. Neben einer Beeinflussung des Schallfelds ist eine räumliche Schallfeldverteilung im akustischen Resonator nur bedingt erfassbar.

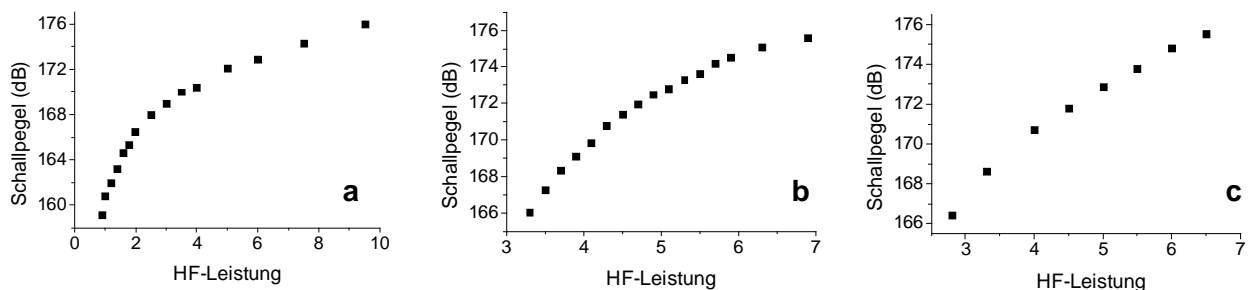


Abb. 3.5: Schallpegelmessungen im SUSF der akustischen Levitatoren der Fa. *DANTEC/invent GmbH* mit Hilfe eines Mikrofons. Beim 20-kHz-Levitator (**a**) betrug die Resonatorlänge $d = 2\lambda$, bei den beiden 58-kHz-Levitatoren, (**b**) und (**c**), $d = 3\lambda$. Der Schallpegel wurde jeweils im mittleren Druckknoten gemessen.

Experimentbedingungen: Trägermedium: Luft von 20 °C und von 47% RH.

¹⁰ Brüel & Kjaer GmbH, Pascallehre 13, D-25451 Quickborn, <http://www.bk.dk>

Gemessene Schallpegel in den Druckknoten des SUSFs im Resonanzfall für die verschiedenen DANTEC-Levitatoren sind in Abb. 3.5 als Funktion der eingespeisten HF-Leistung (in beliebigen Einheiten) dargestellt. Der funktionale Zusammenhang zwischen gemessenem Schallpegel und eingespeister HF-Leistung ist in erster Näherung logarithmisch. Dies entspricht der in Abschnitt 3.1 erwähnten Annahme, dass die eingespeiste HF-Leistung proportional zur Intensität des SUSFs ist. Die mit dem Mikrofon gemessenen Schallpegel für den 20-kHz-Levitator (Abb. 3.5a) liegen im Bereich einer HF-Leistung von 2 um ca. 3 dB über den in Abschnitt 3.2 mit Hilfe der *drop-out*-Methode ermittelten Schalldruckpegeln. Diese systematische Differenz kann aus der Beeinflussung des Schallfelds durch das Mikrofon bzw. den levitierten Tropfens herrühren. Ähnliche Unterschiede im Schalldruckpegel mit und ohne levitierte Probe sind in der Literatur belegt [Rüggeberg 1996]. Ein linearer Fit der Kalibrierkurve in diesem Bereich führt zu Fitparametern ($m = (5,6 \pm 0,3)$ dB, $b = (155,4 \pm 0,5)$ dB, $R = 0,995$), die mit denen der *drop-out*-Methode in Abb. 3.2 übereinstimmen. Im SUSF des 20-kHz-Levitators wurde ferner die räumliche Schalldruckverteilung mit Hilfe des Mikrofons ausgemessen. Aufgrund der gegenüber der Wellenlänge des Schallfelds nicht vernachlässigbaren Größe des Mikrofonkopfes kann der in Abbildung 3.6 dargestellte Querschnitt durch das Schallfeld nur einen qualitativen Eindruck von der Schalldruckverteilung liefern. Es sind die Maxima und Minima des SUSFs in der zentralen Achse ($r = 0$) und der radiale Abfall des Schallfelds zu erkennen. Die Maxima im Schallpegel liegen ungefähr in Höhe der Druckknoten. Die räumliche Auflösung lässt sich durch Aufsatz einer sich verjüngenden Kanüle auf den Mikrofonkopf erhöhen [Rüggeberg 1998]. Dieses führt jedoch zum Verlust der absoluten Kalibrierung. Derartige Messungen sind in dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt worden.

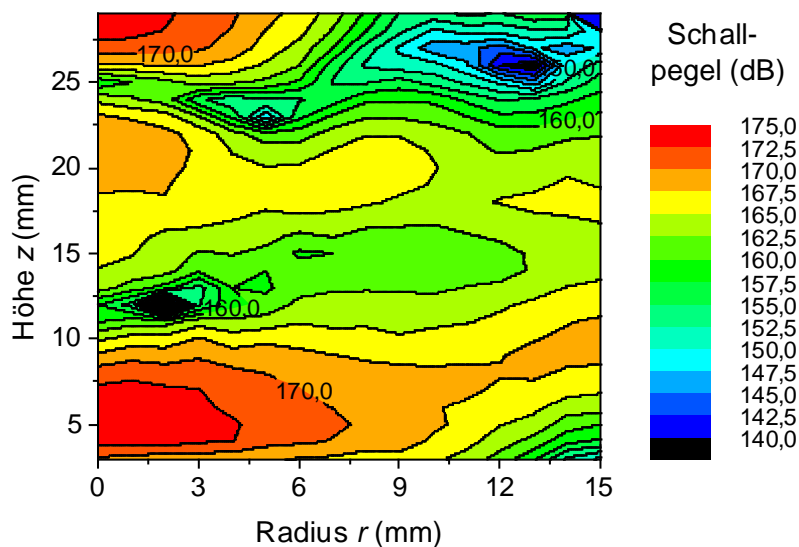


Abb. 3.6: Querschnitt durch das Schallfeld des 20-kHz-Levitators als Funktion der Höhe z über dem Ultraschallwandler und dem Radius r .
Experimentbedingungen:
Resonatorlänge $d = 2\lambda$, eingespeiste HF-Leistung von 2,2 (in beliebigen Einheiten, Abb. 3.5a), Träger-medium: Luft bei 20 °C und 26% RH.

Aus den durchgeführten Schallfeldkalibrierungen können insbesondere mit Hilfe der *drop-out*-Methode und den Mikrofonmessungen Schallpegel im Bereich von 160-175 dB für den 20-kHz-Levitator und im Bereich von 165-175 dB für die 58-kHz-Levitatoren mit einer absoluten Unsicherheit von ca. 3 dB und einer relativen von ca. 0,5 dB in den Druckknoten des SUSFs angegeben werden. Die in den folgenden Kapiteln bei Experimenten angegebenen Schallpegel beziehen sich auf diese Kalibrierung.

4 Kaltgas- und Dichtefallen in stehenden Ultraschallfeldern

In Untersuchungen von *Bauerecker* und *Neidhart* [Bauerecker 1998a und b] wurde gezeigt, dass neben der Levitation von festen und flüssigen Proben im SUSF eines gasförmigen Trägermediums auch Anreicherungseffekte für kalte Gase an den Druckknoten zu beobachten sind, sogenannte Kaltgasfallen (engl.: *cold-gas traps*). In diesem Kapitel wird der Mechanismus dieses Effekts hinsichtlich der Temperaturverteilung in den Kaltgasfallen und der Abhängigkeit dieser vom Schallpegel und der verwendeten Gase durch weitere experimentelle Untersuchungen aufgeklärt. Die experimentellen Ergebnisse werden in einer ersten theoretischen Interpretation, die an anerkannte Modelle zur Wechselwirkung akustischer Felder an Grenzschichten und zur akustischen Levitation anknüpft, am Ende des Kapitels zusammengefasst.

4.1 Temperaturfeld im stehenden Ultraschallfeld

Die Gesamtenergiedichte im SUSF (s. Gleichungen (2.11 a) und (2.11 b)) ändert sich in axialer und radialer Richtung aufgrund von Divergenzverlusten der Richtcharakteristik und von Schallextinktion durch das Trägermedium. Letztere führt zu einer Temperaturerhöhung im Trägermedium gegenüber der Umgebungstemperatur. Ein Querschnitt durch das achsensymmetrische Temperaturfeld im SUSF eines 20-kHz-Levitators ist in Abb. 4.1 dargestellt. Die Messung wurde mit einem 0,25 mm starken Ni-CrNi Mantelthermoelement der Fa. *Thermocoax GmbH*¹¹ durchgeführt. Deutlich sind Temperaturmaxima ($\Delta T \approx 2 - 3 \text{ }^\circ\text{C}$) in der Symmetrieachse ($r = 0$) an den Druckbäuchen bei $z = 8 \text{ mm}$ und $z = 17 \text{ mm}$ zu erkennen, in denen die Schallschnelle maximal ist. An den anderen axialen Bereichen tritt eine Temperaturerhöhung ($\Delta T \approx 1\text{-}1,5 \text{ }^\circ\text{C}$) gegenüber der Umgebungstemperatur auf. Abgesehen von einem Bereich direkt oberhalb des Ultraschallwandlers ($0 < z < 7 \text{ mm}$), in dem es zu einer Erwärmung des Trägermediums durch die Eigenerwärmung des Ultraschallwandlers kommt, fällt das Temperaturfeld im SUSF radial mit der Schallintensität ab.

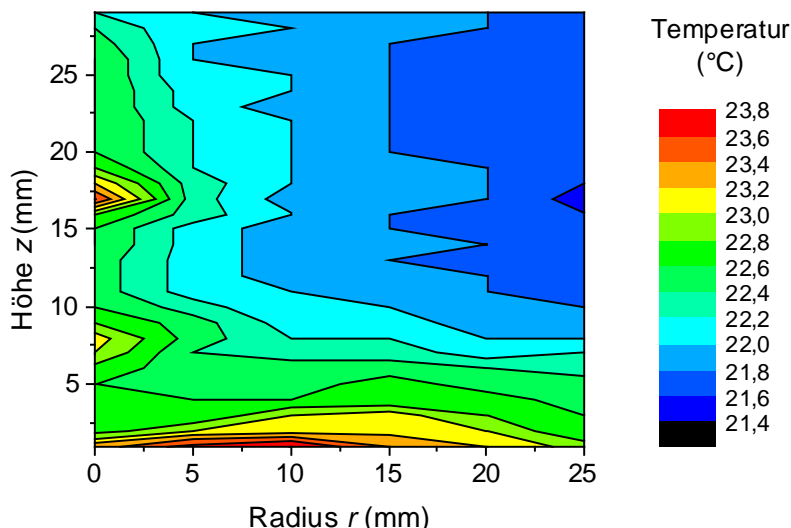


Abb. 4.1: Querschnitt durch das Temperaturfeld im SUSF eines 20-kHz-Levitators als Funktion der Höhe z über dem Ultraschallwandler und dem Radius r . Die Messung erfolgte mit einem 0,25 mm starken Ni-CrNi Mantelthermoelement.

Experimentbedingungen:

Resonatorlänge $d = 2\lambda$,
Schallpegel ca. 168 dB
Trägermedium: Luft bei 21 °C und 43% RH.

Die Temperaturerhöhungen des Trägermediums im SUSF zeigen sich darüber hinaus beim plötzlichen Ein- und Ausschalten des Schallfelds (Abb. 4.2). Der deutlichere Temperaturanstieg tritt in den Druckbäuchen auf. Die Gleichgewichtstemperatur nach dem Ein- bzw. Ausschalten des SUSFs stellt sich mit einer exponentiellen Zeitkonstanten von ca. 20 s ein. Dieses entspricht Untersuchungen von *Lierke* [Lierke 1996], der eine Temperaturerhöhung in den Druckbäuchen um

¹¹ *Thermocoax GmbH*, Meiendorfer Str. 205, 22145 Hamburg, <http://www.thermocoax.com>

$\Delta T \approx 3,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer exponentiellen Zeitkonstante von ca. 15 s beim Einschalten des SUSFs eines 20-kHz-Levitators registrierte.

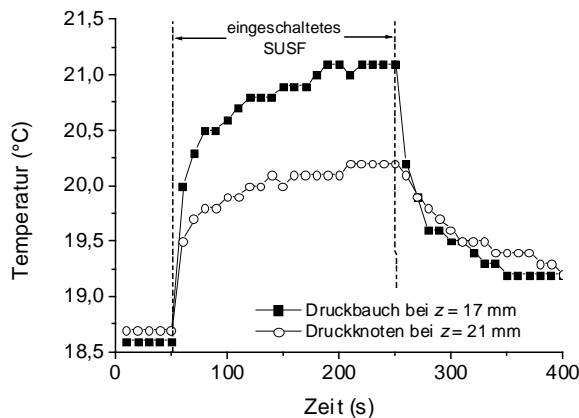


Abb. 4.2: Temperaturverlauf, gemessen mit einem 0,25 mm starken Ni-CrNi Mantelthermoelement im Druckknoten bzw. -bauch des SUSFs des 20-kHz-Levitators beim Ein- und Ausschalten des Schallfelds.

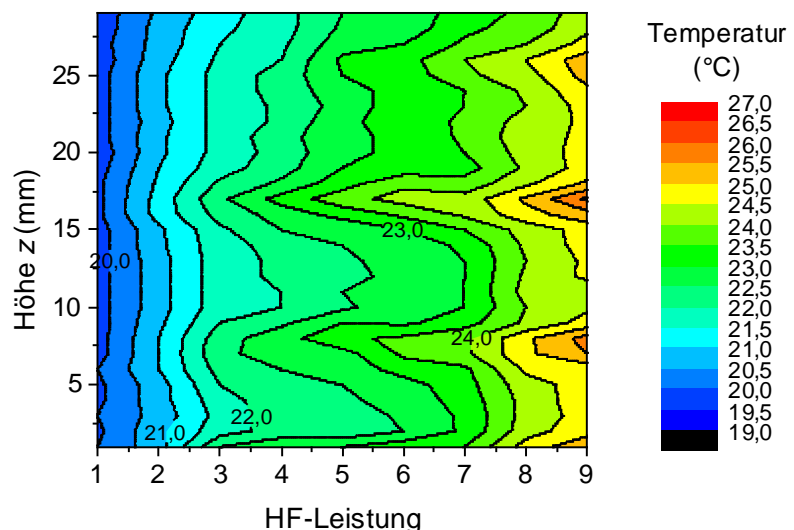
Experimentbedingungen: Resonatorlänge $d = 2\lambda$, Schallpegel ca. 168 dB, Trägermedium: Luft bei 18,6 °C und 45% RH.

Die Temperaturerhöhung des Trägermediums ist von der Schallintensität des SUSFs abhängig (Abb. 4.3). Sie steigt mit zunehmendem Schallpegel an und führt bei einer HF-Leistung von ca. 9 beim 20-kHz-Levitator - dies entspricht einem Schallpegel von ca. 175 dB (Abb. 3.5) - zu einer Temperaturerhöhung von $\Delta T \approx 8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ in den Druckbäuchen gegenüber der Umgebung.

Abb. 4.3: Axiales Temperaturprofil in der zentralen Levitationsachse ($r = 0$) eines 20-kHz-Levitators als Funktion der eingespeisten HF-Leistung. Die Messung erfolgte mit einem 0,25 mm starken Ni-CrNi Mantelthermoelement.

Experimentbedingungen:

Resonatorlänge $d = 2\lambda$,
Trägermedium: Luft 18,5 °C
und 45% RH.



4.2 Kaltgasfallen

In neueren Untersuchungen von *Bauerecker* und *Neidhart* [Bauerecker 1998a und b] konnte gezeigt werden, dass kalte Gase oder Aerosole in das stehende Ultraschallfeld eines akustischen Levitators eingesaugt und dort in rotationsellipsoidalen Bereichen gefangen werden (Abb. 4.4a). Diese Bereiche bilden sich zentrisch um die Druckknoten aus und können aufgrund eines relativ starken Temperaturgradienten von 10 bis 20 °C/mm an den Rändern als Kaltgasfallen bezeichnet werden. Der vertikale Durchmesser der Kaltgasfallen entspricht der halben akustischen Wellenlänge, während der horizontale Durchmesser den radialen Ausmaßen des SUSF, d. h. dem Durchmesser des Ultraschallwandlers, entspricht. Aus diesem Grund ist der Effekt bei kleineren Ultraschallfrequenzen besser zu beobachten. Der Effekt tritt aber sowohl bei höheren Frequenzen, z. B. bei 58 kHz, als auch bei niedrigen Frequenzen im hörbaren Bereich unterhalb 20 kHz auf. Letzteres wurde anhand stehender Schallfelder bei 4 kHz experimentell verifiziert, die mittels leistungsstarker Lautsprecher erzeugt wurden. Zur Anreicherung kalter Gase sind Schallpegel von 120-130 dB nötig. Das Temperaturfeld in den Kaltgasfallen wird neben dem Schallpegel

hauptsächlich von der Kaltgasquelle beeinflusst. Eine typische Temperaturverteilung innerhalb der Kaltgasfallen im SUSF des 20-kHz-Levitators ist in Abbildung 4.4b dargestellt.

Stabile Bedingungen für das Auftreten der Kaltgasfallen erfordern eine permanente Zufuhr von kaltem Gas. Aufgrund akustischer Konvektion, thermischer Diffusion entlang des starken Temperaturgradienten an den Rändern der Kaltgasfalle und konvektiven Wärmeaustauschs zwischen dem kalten Gas und der umgebenden Raumluft findet ein schneller Temperatúrausgleich innerhalb weniger Sekunden statt, wenn die Kaltgaszufuhr unterbrochen wird. Das kalte Gas, das im Experiment durch Abkühlung von Raumluft, synthetischer Luft oder Stickstoff in flüssigem Stickstoff auf Temperaturen von -50 °C bis -100 °C erzeugt wurde, wird in der Ebene der Druckknoten ins SUSF eingesaugt (Abb. 4.4a) und aufgrund der Kontinuität der gesamten Strömung in der Ebene der Druckbäuche wieder aus dem Schallfeld gedrängt. Dieses Strömungsbild entspricht dem der akustischen Konvektion im Nahbereich akustisch levitierter Proben (s. Abschnitt 2.5).

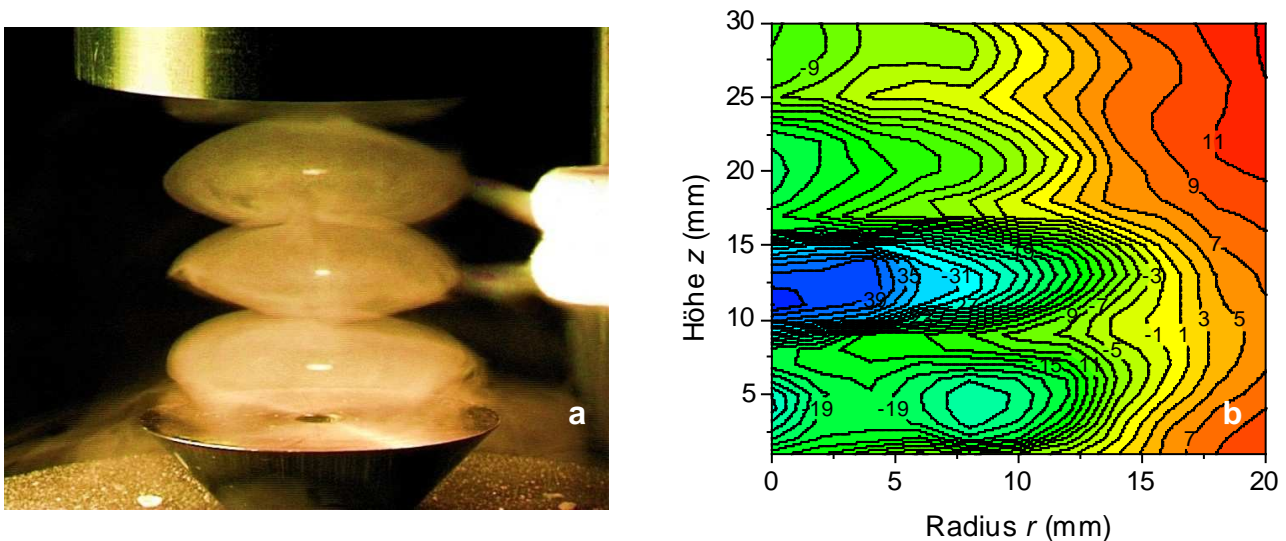


Abb. 4.4: (a) Im stehenden Ultraschallfeld bilden sich um die Druckknoten stabile rotationsellipsoide Zonen, sogenannte Kaltgasfallen, in denen sich kaltes Gas oder Eisaerosol sammelt. Das Eisaerosol bildet sich zunächst aus feuchter Raumluft an einer in flüssigem Stickstoff gekühlten Aluminiumspirale (rechts) und wird anschließend in Höhe der Druckknoten in das stehende Ultraschallfeld des 20-kHz-Levitators gesaugt. Im Zentrum der Kaltgasfallen bilden sich an den Druckknoten aufgrund akustischer Agglomeration (s. Abschnitt 6.1) aus dem Eisaerosol makroskopische Eispartikel [Bauerecker 1998b]. (b) Temperaturfeld in einer Kaltgasfalle [Tuckermann 2001a und b]. Die Temperaturen sind in $^{\circ}\text{C}$ angegeben und als Funktion des rotationssymmetrischen Felds um die Levitationsachse dargestellt. Als Kaltgasquelle diente auf -100 °C gekühlter Stickstoff, der mit einer Flussrate von $10\text{ mL}_\text{N}/\text{s}$ in Höhe des zweiten Druckknotens ($z = 14\text{ mm}$) ins SUSF eingeleitet wurde. Ein weiteres Temperaturminimum bei einem Radius $r = 8\text{ mm}$ im unteren Druckknoten ($z = 4\text{ mm}$) kann durch Asymmetrien im SUSF erklärt werden.

Experimentbedingungen (b): Resonatorlänge $d = 2\lambda$, Schallpegel ca. 170 dB, Trägermedium: Luft bei $19,5\text{ °C}$ und 35% RH.

Das Phänomen der Kaltgasfallen hängt insbesondere vom Zufluss des kalten Gases und der Stärke des Schallfelds ab (Abb. 4.5). Das erreichbare Temperaturminimum an den Druckknoten des SUSFs im 20-kHz-Levitator ist bei kontrolliertem Zufluss mit Hilfe eines Massendurchflussreglers von einer Kaltgasquelle konstanter Primärtemperatur über einen weiten Bereich nahezu linear abhängig von der Zuflussrate. In Abhängigkeit des Schallpegels bei 20 kHz nimmt die erreichbare Minimaltemperatur in den Druckknoten zu höheren Schallpegeln ab (Abb. 4.5b). Diese Abnahme kann durch zunehmende akustische Konvektion und weitere nicht-lineare Effekte [Lierke 1998] erklärt werden. Des weiteren konnte anhand von Experimenten im akustischen Bereich von 4 kHz gezeigt werden, dass der Effekt erst oberhalb 120 dB einsetzt. Unter der Voraussetzung, dass der

Effekt nur unwesentlich von der Frequenz abhängt, ist damit ein Maximum des Effekts im Bereich von 150-160 dB zu erwarten.

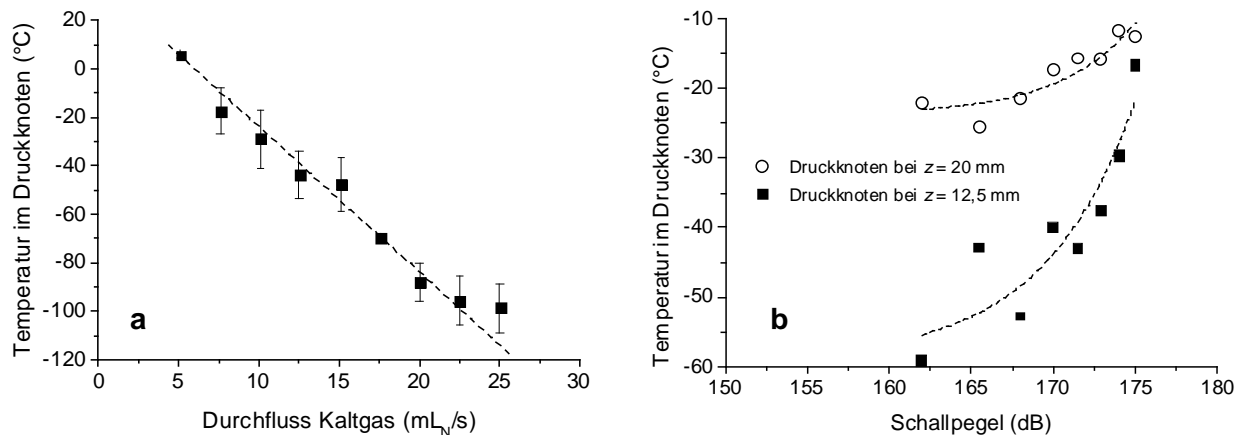


Abb. 4.5: (a) Abhängigkeit der Minimaltemperatur, die im Zentrum einer Kaltgasfalle im zweiten Druckknoten des SUSF über dem Ultraschallwandler des 20-kHz-Levitators erreicht wird, vom Zufluss an kaltem Stickstoff, der auf ca. $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlt wurde. Die Messung wurde bei einem Schallpegel von ca. 170 dB durchgeführt. Die experimentellen Daten wurden im Bereich oberhalb von $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ linear genähert. (b) Minimaltemperatur in Kaltgasfallen, gemessen in zwei verschiedenen Druckknoten des SUSFs des 20-kHz-Levitators, als Funktion des Schallpegels. Als Kaltgasquelle diente auf ca. $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlter Stickstoff, der mit einer Flussrate von $15\text{ mL}_N/\text{s}$ und bei einer Höhe von $z = 18\text{ mm}$ über dem Ultraschallwandler ins SUSF geleitet wurde. Die experimentellen Daten wurden exponentiell genähert.

Experimentbedingungen: Resonatorlänge $d = 2\lambda$, Trägermedium: Luft bei $19,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 25% RH.

4.3 Dichtefallen

Die Bildung von Kaltgasfallen in stehenden Ultraschallfeldern beruht nicht primär auf einem Temperatur-, sondern vielmehr auf einem Dichteeffekt [Bauerecker 1998c, Tuckermann 2001b und 2002b]. Dieses zeigen Experimente, die mit verschiedenen Probengasen unterschiedlicher Dichte und Temperatur durchgeführt wurden. Dabei stellte sich heraus, dass nicht nur kalte, sondern allgemein Gase mit einer höheren Dichte als das Trägermedium in rotationsellipsoidalen Zonen um die Druckknoten des SUSFs angereichert werden können. In Abb. 4.6 ist dies anhand von Bromdämpfen demonstriert. Bromdämpfe aus einer geöffneten Flasche mit flüssigem Brom werden

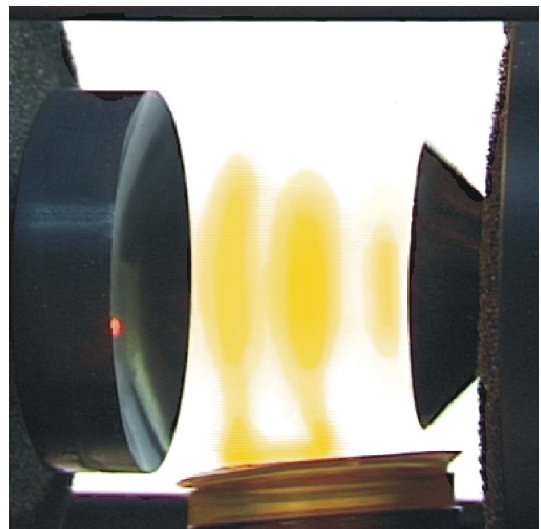


Abb. 4.6: Einfang von Bromdampf im horizontal ausgerichteten stehenden Ultraschallfeld eines 20-kHz-Levitators. Der schwere Bromdampf besitzt bei Raumtemperatur eine höhere Dichte als die umgebende Raumluft und wird gegen die Schwerkraft aus einer geöffneten Flasche mit flüssigem Brom ins SUSF gesaugt und reichert sich dort in rotations-ellipsoidalen Zonen um die Druckknoten an [Bauerecker 1998c].

von dem stehenden Ultraschallfeld eines horizontal über der Flasche ausgerichteten akustischen Resonators gegen die Schwerkraft ins Schallfeld eingesaugt und um die Druckknoten angereichert. Auch hier ist deutlich das radiale Einströmen des Bromdampfes in der Ebene der Druckknoten zu erkennen. In ihrer Gestalt ähneln diese Zonen mit angereichertem Bromdampf denen mit angereichertem Eisaerosol aus Abb. 4.4.

Die Ergebnisse systematischerer Untersuchungen zur Anreicherung schwerer Gase sind in Abb. 4.7 dargestellt. Dabei wurden Probengase unterschiedlicher Dichte, die durch vorherige Erwärmung mit Hilfe eines Bunsenbrenners bzw. durch vorherige Abkühlung mit Hilfe von flüssigem Stickstoff mit einer Temperaturdifferenz gegenüber der umgebenden Raumluft beaufschlagt waren, ins SUSF des 20-kHz-Levitators geleitet. Die Temperatur des Probengases diente als Indikator und zum Nachweis des Effekts durch Messung des Temperaturprofils in der zentralen Levitationsachse des SUSFs bei $r = 0$.

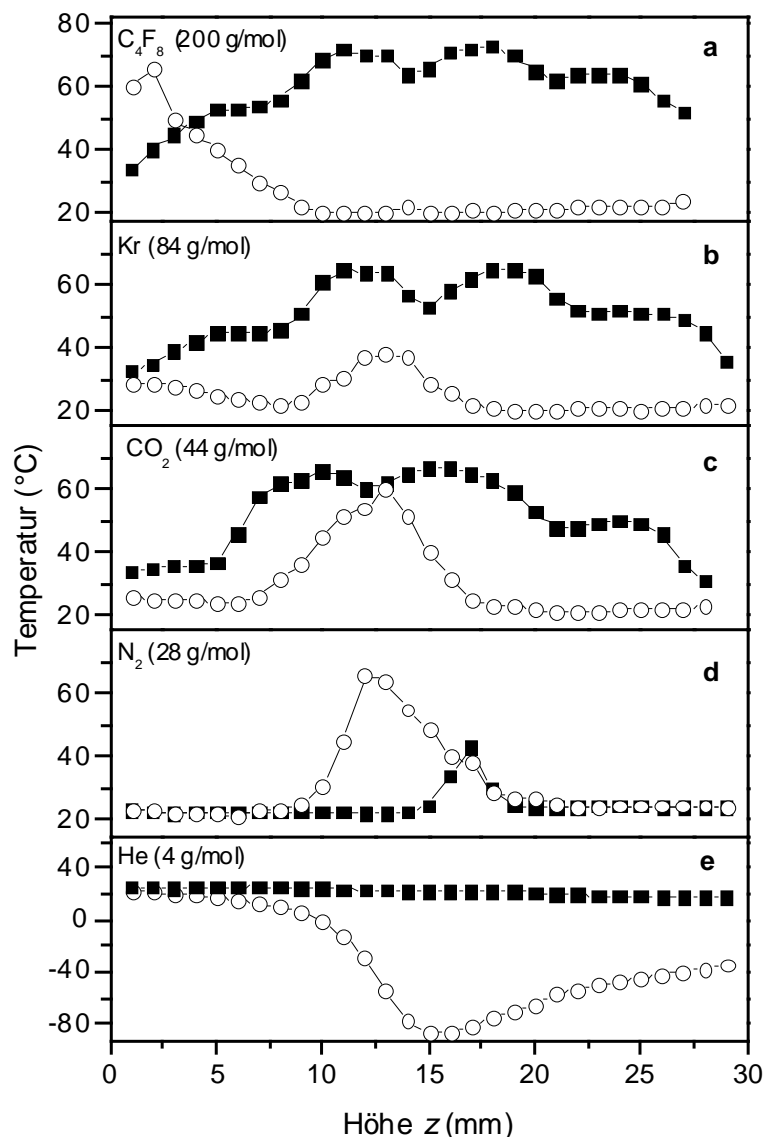


Abb. 4.7: Temperaturprofile unterschiedlicher, warmer und kalter Probengase in der zentralen Levitationsachse des SUSFs ($r = 0$) des 20-kHz-Levitators als Funktion der Höhe z über dem Ultraschallwandler. In allen Teilabbildungen geben Quadrate (■) die Messpunkte mit einem SUSF an, während offene Kreise (○) die Messpunkte ohne SUSF wiedergeben. Alle Gase strömten bei einer Höhe $z = 13$ mm und mit einer Flussrate von $10 \text{ mL}_N/\text{s}$ ins SUSF. Die Gase Octafluorocyclobutan (a), Krypton (b), Kohlendioxid (c) und Stickstoff (d) waren zuvor auf eine Temperatur von ca. 80°C erwärmt worden, wohingegen Helium (e) auf ca. -100°C vorgekühlt wurde.

Experimentbedingungen:

Resonatorabstand $d = 2\lambda$,
Schallpegel ca. 170 dB,
Trägermedium: Luft bei 20°C
und 43% RH.

Für warme Probengase, wie z. B. Octafluorocyclobutan, Krypton und Kohlendioxid, die eine höhere Dichte als die umgebende Luft bei Raumtemperatur besitzen, ist eine Anreicherung der Probengase um die Druckknoten des SUSFs anhand der periodischen Maxima im Temperaturprofil bei eingeschaltetem Schallfeld deutlich zu erkennen (Abb. 4.7a-c). Warmer Stickstoff hingegen (Abb. 4.7d) wird genauso wie kaltes Helium (Abb. 4.7e) unter den gleichen Bedingungen nicht angereichert, sondern vielmehr durch das Schallfeld aus dem akustischen Resonator verdrängt.

Ohne Schallfeld sind im Temperaturprofil von Stickstoff und Helium ebenso wie bei den anderen Probengasen (mit Ausnahme von Octafluorocyclobutan, das aufgrund seiner großen Dichte und der Schwerkraft direkt aus der Einlassdüse nach unten sinkt) ein Maximum bzw. Minimum in Einlasshöhe bei $z = 13 \text{ mm}$ zu erkennen.

4.4 Interpretation der Kaltgas- bzw. Dichtefallen

Das Phänomen der Kaltgas- bzw. Dichtefallen in starken stehenden Ultraschallfeldern wurde von *Bauerecker* und *Neidhart* [Bauerecker 1998a und b] bisher ausschließlich experimentell beschrieben. In diesem Abschnitt werden ausgehend von den erweiterten experimentellen Untersuchungen die Ergebnisse anhand zweier theoretischer Ansätze interpretiert.

4.4.1 Akustischer Strahlungsdruck an Phasengrenzen

An transversalen Phasengrenzen flüssiger Trägermedien mit unterschiedlichen Schallgeschwindigkeiten wird unter Einwirkung einer propagierenden Ultraschallwelle das Medium mit der geringeren Schallgeschwindigkeit in den Bereich des anderen Trägermediums gedrängt, unabhängig von der Ausbreitungsrichtung der Schallwelle [Šutilov 1984]. Aus diesem Effekt lässt sich eine Interpretation für das Phänomen der Kaltgas- bzw. Dichtefallen ableiten. Der Strahlungsdruck an der Phasengrenze zweier Fluide, senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Ultraschalls, ist gegeben durch den Ausdruck (4.1) [Šutilov 1984].

$$\Pi = \overline{w_{kin}} \left[(1 - \alpha) - (1 - \alpha) \frac{c_1}{c_2} \right] \quad (4.1)$$

In Gleichung (4.1) beziffern c_1 und c_2 die unterschiedlichen Schallgeschwindigkeiten in den beiden Trägermedien und α den relativen Anteil der reflektierten Energie an der Phasengrenze zwischen den beiden Trägermedien. Unter der Voraussetzung einer solchen diskreten Phasengrenze zwischen zwei Gasen unterschiedlicher Dichte und eines vernachlässigbaren Anteils reflektierter Energie α ergibt sich aus Gleichung (4.1) und der Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Dichte eines Gases nach Gleichung (2.4):

$$\Pi = \overline{w_{kin}} \left[1 - \frac{c_1}{c_2} \right] = \overline{w_{kin}} \left[1 - \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \right]. \quad (4.2)$$

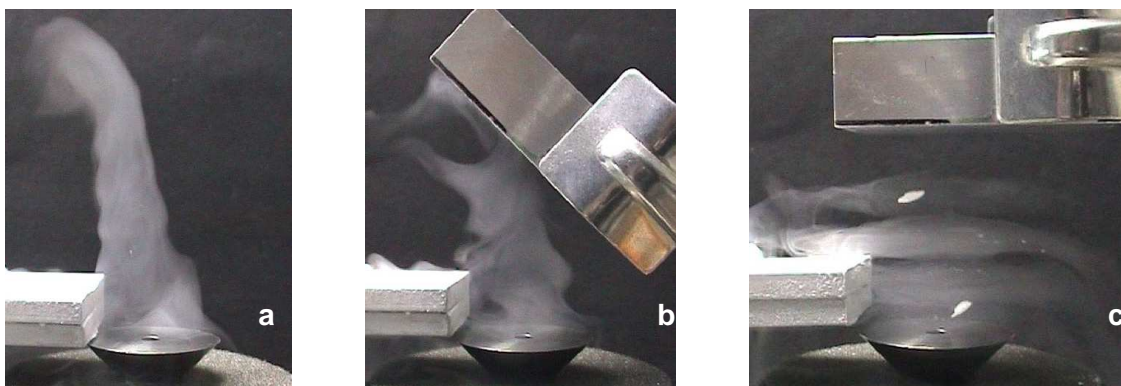


Abb. 4.8: Kaltes Eisaerosol, gebildet aus feuchter Raumluft an einem in flüssigem Stickstoff gekühlten Aluminiumstab (links), wird in einer frei propagierenden Schallwelle über einem Ultraschallwandler nach oben katapultiert **(a)**, an einer Metallplatte zusammen mit dem Ultraschallbündel reflektiert **(b)** und in einer abgestimmten Stehwelle an den Druckknoten bis hin zu einem Fließgleichgewicht angereichert **(c)**. In der letzten Abbildung haben sich aus dem Eisaerosol zwei makroskopische Schneeflocken gebildet (s. Abschnitt 6.1).

Der Strahlungsdruck drängt das Medium mit geringerer Schallgeschwindigkeit bzw. höherer Dichte in das Medium mit höherer Schallgeschwindigkeit bzw. geringerer Dichte. Bei einer propagierenden Schallwelle ist die mittlere kinetische Energiedichte konstant (abgesehen von Divergenz- und Absorptionsprozessen), während sie bei einer Stehwelle nach Gleichungen (2.13 b) und (2.16 b) periodisch mit dem Quadrat der Schallschnelle alterniert. Daraus ergibt sich, dass der Strahlungsdruck nach Gleichung (4.2) proportional zum Schnellequadrat in einer Stehwelle ist mit Maxima an den Druckknoten und Minima an den Druckbäuchen. Das Gas mit der höheren Dichte wird durch den Strahlungsdruck in einer Stehwelle zu den Druckknoten gedrängt.

Qualitativ ist diese Interpretation durch die Bilderserie in Abb. 4.8 verdeutlicht. Das kalte Eisaerosol, gebildet aus feuchter Raumluft an einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Aluminiumstab, wird über dem freien Ultraschallwandler im propagierenden Schallbündel in die Höhe katapultiert (Abb. 4.8a). Dieses ist einerseits eine Veranschaulichung des in Abschnitt 2.4 beschriebenen Ultraschallwindes, andererseits ein Effekt des Strahlungsdrucks nach Gleichung (4.2). Der Strahlungsdruck drückt das schwerere Eisaerosol in den Bereich der leichteren Raumluft. Bei Ablenkung des Ultraschallbündels durch eine Metallplatte im 45°-Winkel (Abb. 4.8b) wird das Schallbündel im Winkel von 90° reflektiert. Bei paralleler Ausrichtung der Metallplatte über dem Ultraschallwandler im geeigneten Abstand (Abb. 4.8c), kommt es zur Ausprägung einer Stehwelle und zur Anreicherung des kalten und schwereren Eisaerosols in den Druckbäuchen. Die Entstehung der makroskopischen Eispartikel in den Druckknoten (Abb. 4.8c) wird in Abschnitt 6.1 erläutert.

4.4.2 Levitationspotential für gasförmige Proben

Der zweite Ansatz zur theoretischen Beschreibung der Kaltgas- bzw. Dichtefallen beruht auf einem Modell von *Barmatz* und *Collas* [Barmatz 1985] zur akustischen Levitation für flüssige und feste Proben. Dieses Modell basiert auf zwei Voraussetzungen:

- Der Radius der levitierten Probe muss im Vergleich zur Wellenlänge des stehenden Ultraschallfelds klein sein ($R_s \ll \lambda$). Diese Bedingung ist in der Praxis nicht zwingend, wie die Levitation von festen und flüssigen Proben, deren theoretische Beschreibung ebenfalls auf diesem Modell beruht, bis zu einer Größe der halben Wellenlänge zeigt (s. Abschnitt 2.2 und 2.4).
- Es muss eine scharfe, definierte Phasengrenze zwischen der Probe und dem Trägermedium existieren, die zu einer Streuung und Reflexion der Schallwelle führt. Streuung an einer solchen Phasengrenze tritt bei unterschiedlichen Schallgeschwindigkeiten im Proben- und Trägermedium auf.

Bei der Übertragung dieses Modells auf die Kaltgas- bzw. Dichtefallen wird in der folgenden Betrachtung zunächst von kleinen, isolierten Volumenelementen mit einem schwereren Probengas als das Trägermedium im SUSF des akustischen Resonators ausgegangen. Hierbei werden Vermischungsprozesse zwischen Proben- und Trägermedium wie Diffusion und Konvektion vernachlässigt. Unter diesen Voraussetzungen gelten die Gleichungen (2.17) und (2.18) auch für gasförmige Proben. Die Faktoren f_1 und f_2 im Levitationspotential U lassen sich mit Hilfe des idealen Gasgesetzes und Gleichung (2.5) für die Schallgeschwindigkeit in gasförmigen Medien umschreiben:

$$f_1 = 1 - \frac{\kappa_0}{\kappa_s} \quad \text{und} \quad f_2 = \frac{2(x-1)}{2x+1} \quad (4.3)$$

mit der relativen Probendichte $x = \frac{\rho_s}{\rho_0} = \frac{M_s T_0}{M_0 T_s}$ bei $p_0 = p_s = 1013 \text{ hPa}$.

Der Faktor f_1 verschwindet im Fall von Gasen mit gleichen Adiabatenkoeffizienten $\kappa_s = \kappa_0$. In diesem Fall wird das Levitationspotential in Gleichung (2.17) nur von der kinetischen Energiedichte und dem Faktor f_2 bestimmt. Die Faktoren f_1 und f_2 sind für unterschiedliche Probengase mit

Stickstoff ($M_0 = 28 \text{ g/mol}$) bei einer Temperatur von $T_0 = 20 \text{ °C}$ als Trägermedium im SUSF in Tab. 4.1 angegeben. Der Faktor f_2 ist in Abb. 4.9 als Funktion der Temperatur T_s und der Molmasse M_s des Probengases mit Stickstoff bei 20 °C als Trägermedium dargestellt. Im Falle einer größeren Dichte des Probengases gegenüber dem Trägermedium, d. h. einer relativen Probendichte von $x > 1$, ist der Faktor f_2 positiv und führt nach Gleichung (2.17) zu einem attraktiven Potential, während im entgegengesetzten Fall, d. h. $x < 1$, der Faktor f_2 negativ ist, was zu einem repulsiven Levitationspotential führt.

Tab. 4.1: Berechnete Werte für die Faktoren f_1 und f_2 von unterschiedlichen Probengasen und Stickstoff bei 20 °C als Trägermedium nach Gleichung (4.3).

Probengas	Molmasse (g/mol)	Adiabaten-Koeffizient*	Temperatur (K)	Faktor f_1	Faktor f_2
He	4,0	1,603	173	0,14	-1,02
He	4,0	1,603	293	0,14	-1,33
N ₂	28,0	1,401	173	0	0,32
N ₂	28,0	1,401	273	0	0,05
N ₂	28,0	1,401	373	0	-0,17
CO ₂	44,0	1,293	293	-0,08	0,28
CO ₂	44,0	1,293	373	-0,08	0,14
Kr	83,8	1,6	293	0,12	0,57
Kr	83,8	1,6	373	0,12	0,47
Br ₂	159,8	1,4	293	0	0,76
C ₄ F ₈	200,0	1,069	293	-0,31	0,80
C ₄ F ₈	200,0	1,069	373	-0,31	0,75

* [Lide 1998]

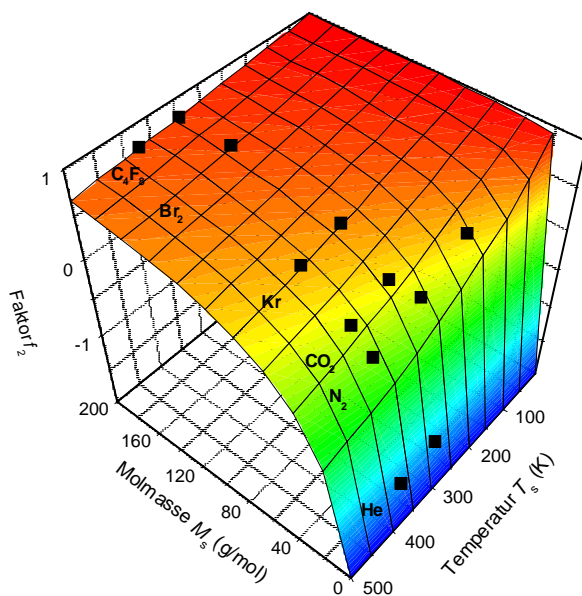


Abb. 4.9: Darstellung des Faktors f_2 als Funktion der Temperatur und Molmasse des Probengases. Für die Berechnung nach Gleichung (4.3) wurde Stickstoff mit einer Molmasse von 28 g/mol bei einer Temperatur von 20 °C als Trägermedium im SUSF gewählt. Zusätzlich sind die Datenpunkte der Probengase aus Tab. 4.1 dargestellt.

Das Levitationspotential U ist in Abb. 4.10 für den attraktiven und repulsiven Fall dargestellt. Zur Berechnung nach Gleichung (2.17) mit den Energiedichten im stehenden Ultraschallfeld nach (2.16) wurden die Parameter an die experimentellen Bedingungen im 20-kHz-Levitator angepasst, d. h. einer Ultraschallfrequenz von 20 kHz , einem Wellenzahlenverhältnis $k_r/k_z = 0,7$ und mit den Faktoren $f_1 = 0$ und $f_2 = 0,32$ im Fall des attraktiven Potentials sowie mit $f_1 = 0,14$ und $f_2 = -1,02$ im Fall des repulsiven Potentials. Damit entspricht das attraktive Potential dem Beispiel mit kaltem Stickstoff als Probengas, während das repulsive Potential dem Beispiel mit kaltem Helium als

Probengas entspricht. In beiden Fällen wurde als Trägermedium Stickstoff bei Raumtemperatur angenommen (s. Tab. 4.1).

Das attraktive Potential in Abb. 4.10a ist im gesamten dargestellten Bereich negativ mit ausgeprägten Potentialtöpfen an den Druckknoten. Die angenommenen Volumenelemente des kalten bzw. dichteren Probengases werden somit ins SUSF gesogen und sammeln sich in den Potentialtöpfen um die Druckknoten. Das repulsive Potential in Abb. 4.10b ist über den gesamten dargestellten Bereich positiv mit deutlichen Potentialbergen an den Druckknoten. Dieses wirkt auf die Volumenelemente des leichten Probengases abstoßend, so dass jenes aus dem SUSF gedrängt wird.

Aus dem Levitationspotential lassen sich durch Gradientenbildung nach Gleichung (2.19) die axialen und radialen Levitationskräfte berechnen. Für den Fall $f_1 = 0$ ergibt sich damit aus dem normierten Levitationspotential:

$$F_z = \frac{f_2}{2} \frac{k_z}{k^2} \cdot \sin(2k_z z) \cdot [2k_z^2 J_0^2 - 2k_r^2 J_1^2] \quad (4.4 a)$$

und

$$F_r = \frac{f_2}{2} \frac{k_r}{k^2} \cdot [k_r^2 J_1 (J_0 - J_2) \cos^2(k_z z) - 2k_z^2 J_0 J_1 \sin^2(k_z z)]. \quad (4.4 b)$$

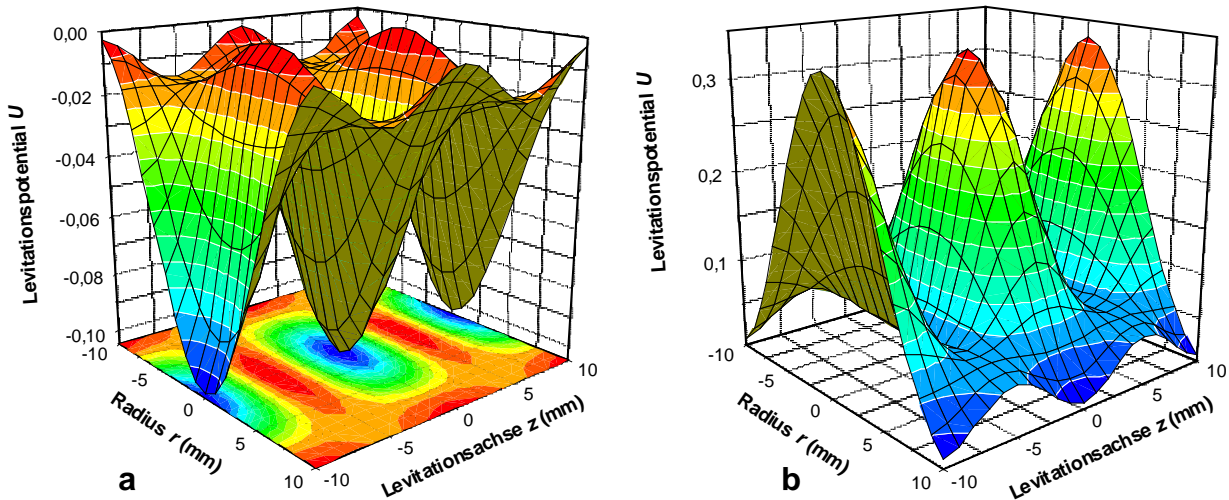


Abb. 4.10: Akustisches Levitationspotential U für kalten Stickstoff mit $f_1 = 0$ und $f_2 = 0,32$ **(a)** und für kaltes Helium mit $f_1 = 0,14$ und $f_2 = -1,02$ **(b)** im SUSF eines 20-kHz-Levitators mit einem Wellenzahlenverhältnis von $k_r/k_z = 0,7$ und Stickstoff bei Raumtemperatur als Trägermedium. Der Koordinatenursprung ist in einem der Druckknoten des axialsymmetrischen SUSFs gewählt. In **(a)** kommt es zur Ausprägung von Potentialtälern an den Druckknoten des SUSFs, die für ein attraktives Potential für das Probengas sorgen, während in **(b)** Potentialberge an den Druckknoten entstehen, die das Probengas gegenüber dem Trägermedium aus dem Schallfeld drängen.

Neben einer Erklärung der Kaltgas- bzw. Dichtefallen in SUSFs liefert die zweite theoretische Interpretation eine weitere Begründung für das in Abschnitt 4.1 experimentell erfasste Temperaturfeld im stehenden Ultraschallfeld: Durch die Schallabsorption findet eine Energietransformation und damit eine Erwärmung des Trägermediums im akustischen Resonator statt. Dieses wird aufgrund des repulsiven Levitationspotentials für leichteres bzw. wärmeres Gas aus dem SUSF gedrängt, während kühleres Gas aus der Umgebung nachströmt und sich aufgrund eines attraktiven Potentials zunächst um die Druckknoten sammelt. Hier findet im Folgenden eine Erwärmung durch Schallabsorption statt, so dass der Kreislauf durch Hinausdrängen des nun erwärmten Gases geschlossen wird. Das Muster dieser Konvektionsströmung, kaltes Gas strömt in der Ebene der Druckknoten ins SUSF ein, während warmes in der Ebene der Druckbäuche hinausströmt, entspricht dabei dem der akustischen Konvektion um im Druckknoten levitierte Proben (Abschnitt 2.5).

5 Verdampfungsprozesse akustisch levitierter Tropfen

Tropfenverdampfung ist ein Prozess, der sowohl atmosphärisch relevant als auch technisch bedeutsam ist. In der Atmosphäre spielen die Tropfenbildung aus der Gasphase bzw. aus feinen Aerosolpartikeln sowie die Tropfenalterung im Hinblick auf Verdampfungs-, Kondensations-, Stoffaustausch- und Stofftransportprozesse eine wichtige Rolle. In der Technik beruhen Verfahren wie z. B. Sprühtrockner oder die Beschichtung und Versiegelung von Flüssigkeitsoberflächen auf der Ausnutzung bzw. Vermeidung von Verdampfungsprozessen. In diesem Kapitel werden Untersuchungen zu Verdampfungsprozessen an akustisch levitierten Tropfen vorgestellt. Diese Technik bietet insbesondere den Vorteil, dass Wandeffekte, die Wärmeeintrag, Benetzungen und heterogene Prozesse begünstigen, weitestgehend ausgeschlossen werden.

5.1 Experimenteller Aufbau

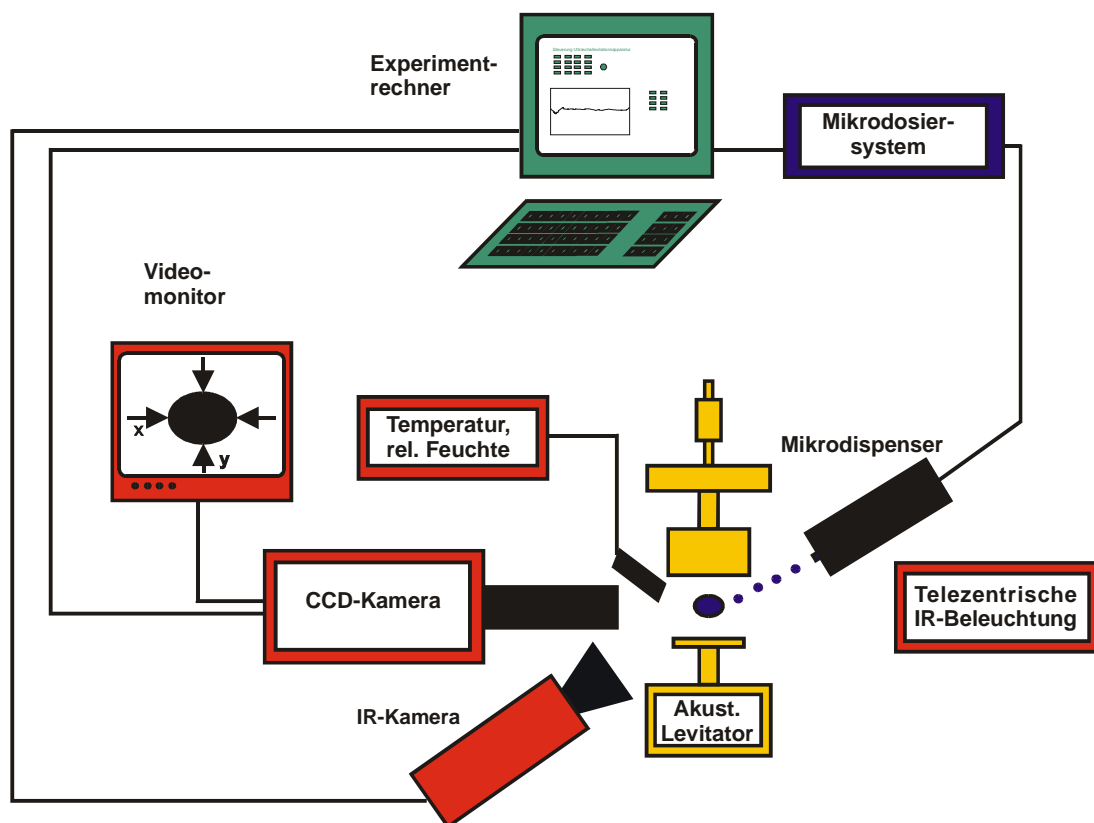


Abb. 5.1: Experimenteller Aufbau zur simultanen Größen- und Temperaturbestimmung akustisch levitierter Tropfen mittels eines programmierbaren CCD-Kamerasystems und einer IR-Kamera. Über einen Mikrodispenser kann dem levitierten Tropfen weitere Flüssigkeit zugefügt werden. Ferner werden Temperatur und relative Feuchte der Umgebungsluft mit einer kalibrierten Sonde aufgezeichnet.

Der experimentelle Aufbau, der zur Beobachtung von Verdampfungsprozessen akustisch levitierter Tropfen verwendet wurde, ist in Abb. 5.1 dargestellt. Er beruht in seiner modularen Grundkonzeption auf der Entwicklung einer Ultraschalllevitations-Apparatur zur Probenvorbereitung in der Mikro- und Spurenanalyse von Eberhardt und Neidhart [Eberhardt 1999a und b] und Rohling et al. [Rohling 2000]. Um den akustischen Levitator sind eine programmierbare CCD-Kamera (engl.: *charge coupled device*), die Größe und Form der akustisch levitierten Objekte erfasst, und ein Infrarot (IR)-Kamerasystem zur Temperaturmessung gruppiert. Beide Kamerasysteme werden von einem Experimentrechner gesteuert, der gleichzeitig die kontinuierlich anfallenden Messdaten

speichert. Ein berührungsloses Hinzufügen weiterer Flüssigkeit zum levitierten Tropfen ist durch Mikropumpen möglich. Die in diesem Kapitel dargestellten Verdampfungsexperimente wurden ohne Kapselung vorwiegend im offenen 58-kHz-Levitator bei feuchter Raumluft unter Normalbedingungen ausgeführt. Die 58-kHz-Levitatoren wurden in diesen Untersuchungen bevorzugt verwendet, da sie (i) eine stabilere Levitation bezüglich radialer Auslenkungen suspendierter Tropfen aufweisen, was eine genauere Größen- und Temperaturbestimmung ermöglicht [Eberhardt 1999b], und (ii) aufgrund der kleineren Dimensionierung des akustischen Resonators einen geringeren Abstand zwischen peripheren Geräten bzw. Sonden und levitiertem Tropfen ohne Störung des SUSFs zulassen. Temperatur und relative Feuchte (RH) der umgebenden Raumluft wurden mittels einer kalibrierten Temperatur- und Feuchtigkeitssonde (Modell *HMP42* der Fa. *Vaisala GmbH*¹²) in der Nähe des levitierten Tropfens gemessen.

5.1.1 CCD-Kamerasystem

Die Größe der levitierten Tropfen wird mit Hilfe eines Kamerasystems *PICTOR M 1004* der Fa. *Vision & Control GmbH*¹³ optisch bestimmt, das bereits in den Arbeiten von *Eberhardt* und *Neidhart* [Eberhardt 1999a und b] und *Rohling et al.* [Rohling 2000] Verwendung fand. Eine programmierbare CCD-Kamera wertet das Bild vom Schattenwurf des levitierten Tropfens aus, das mit einer telezentrischen Beleuchtung erzeugt wird. Die Hintergrundbeleuchtung (*TZB IR-30*, Fa. *Vision & Control GmbH*), besteht aus einer Leuchtdiode ($\lambda = 890$ nm), deren Licht über eine Linsenoptik parallelisiert und auf einen Strahl von ca. 30 mm Durchmesser aufgeweitet wird. Der vom Tropfen erzeugte Schattenwurf wird von dem Kamerasystem mittels Objektiv (*Cosmicar B 5018 A-3*, Fa. *Pentax GmbH*¹⁴) mit vorgeschalteten Makroringen (0.5, 1, 5, 10, 20, 40 mm; *EX-C6*, Fa. *Pentax GmbH*) und Farbfilter (*Schott Farbglass RG 780*, *ITOS Gesellschaft für Technische Optik GmbH*¹⁵) aufgenommen, über einen 1/3''-CCD-Chip mit 752 x 582 Pixel digitalisiert und bezüglich Größe und Form des abgebildeten Objektes mit Hilfe eines Auswerteprogramms analysiert. Das Auswerteprogramm wird über eine spezielle Software und Programmeditor (*VCWin*, Fa. *Vision & Control GmbH*) auf dem integrierten Chip des Kamerasystems installiert. Zur direkten Bildkontrolle ist ein Videomonitor (*Panasonic WV-BM 1410*, *Deutsche TV Kommunikations- und Vertriebsgesellschaft mbH*¹⁶) an die Kamera angeschlossen.

Das Programm zur Bildanalyse und zur Größenbestimmung der levitierten Tropfen ist bei *Eberhardt* [Eberhardt 1999b] ausführlich beschrieben. Aufgrund der Kontraststufe am Rande eines abgebildeten Tropfens (Abb. 5.2) ermittelt das Programm mit Hilfe von Antaststrahlen den maximalen horizontalen und vertikalen Durchmesser desselben. Die Durchmesser werden bei erfolgreichem Antasten über einen experimentell bestimmten Kalibrierfaktor in gebräuchliche Längeneinheiten (μm) umgerechnet. Die Kalibrierung wird mit Hilfe von normierten Polypropylenkugeln mit mittleren Durchmessern von 1500 μm , 1850 μm und 2000 μm und einer Genauigkeit von ± 30 μm (Fa. *Kugel Pompel*¹⁷ bzw. Fa. *Spherotech GmbH*¹⁸) durchgeführt. Die Abweichung der gemessenen zu den angegebenen Durchmessern der Kalibrierkugeln liegt in der Größe von $< 1,5\%$ und damit innerhalb der Toleranz der normierten Polypropylenkugeln.

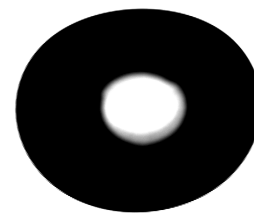


Abb. 5.2: Schattenbild eines levitierten Wassertropfens.

¹² *Vaisala GmbH*, Adenauerallee 46a, D-53113 Bonn, <http://www.vaisala.com>

¹³ *Vision & Control GmbH*, Schleusinger Str. 122a, D-98527 Suhl, <http://www.vision-control.com>

¹⁴ *Pentax GmbH*, Julius-Vossler-Str. 104, D-22501 Hamburg, <http://www.pentax.de>

¹⁵ *ITOS Gesellschaft für Technische Optik GmbH*, Galileo-Galilei-Str. 10, D-55129 Mainz, <http://www.itos.de>

¹⁶ *Deutsche TV Kommunikations- und Vertriebsgesellschaft mbH (Dekom)*, Hoheluftchaussee 108, D-20253 Hamburg, <http://www.dekom.de>

¹⁷ *Kugel Pompel*, Eisnergasse 12, A-1160 Wien, <http://www.kugelpompel.at>

¹⁸ *Spherotech GmbH*, Dieselstr. 11, D-36041 Fulda, <http://www.spherotech-gmbh.de>

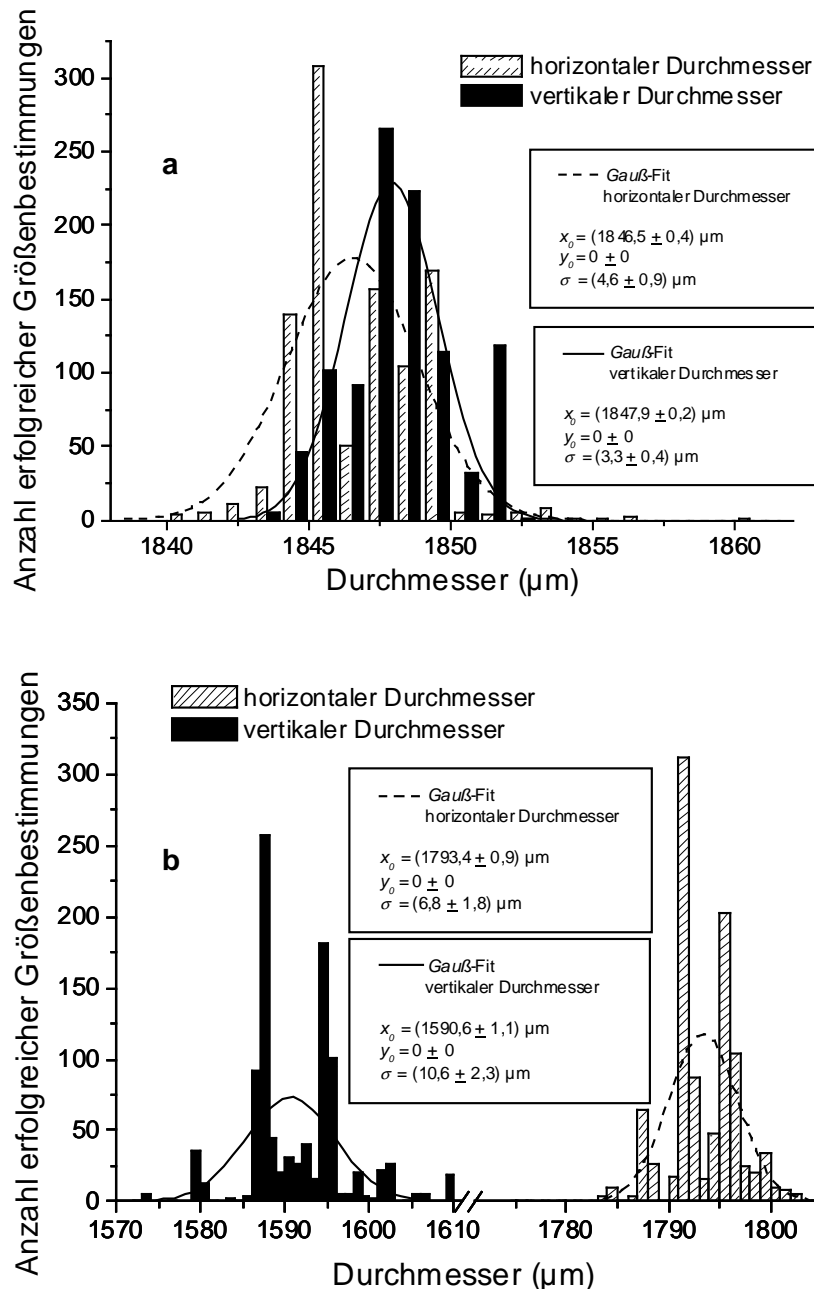


Abb. 5.3: Statistik der mit dem CCD-Kamerasystem ermittelten horizontalen und vertikalen Durchmesser einer Polypropylenkugel **(a)** und eines Glycerintropfens **(b)**. In beiden Fällen wurden die Durchmesser der im 58-kHz-Levitator suspendierten Probe tausendmal bestimmt.

Die Genauigkeit der Größenbestimmung hängt neben dem Abbildungsmaßstab, der Auflösung des CCD-Chips und der Kalibrierung ferner von der Dynamik des akustisch levitierten Objektes ab. Durch Luftströmungen und Erschütterungen, bei einem nicht optimal abgestimmten SUSF und beim Hinzufügen von Flüssigkeit mit Hilfe der Mikropumpen kann es zu einer radialen wie axialen Auslenkung des Tropfens aus seiner Ruhelage kommen. Diese führen zu Schwingungen des levitierten Objektes um die Ruhelage. Bei der Größenbestimmung ist damit auch die zeitliche Auflösung des Verfahrens entscheidend, die durch die Bildfrequenz und die Programmstruktur limitiert ist. Die Programmstruktur ermöglicht eine erfolgreiche Größenbestimmung von fünf- bis sechsmal in der Sekunde bei ruhiger Objektlage. Ausführliche Untersuchungen zur Genauigkeit des Verfahrens sind von Eberhardt [Eberhardt 1999b] durchgeführt worden. Ergänzend sei an dieser Stelle angeführt, dass die Größenbestimmung von levitierten Flüssigkeitstropfen zusätzlich durch eine Art innere Schwingungsdynamik (Tropfenoszillation) beeinflusst wird, die zu einer

oszillierenden Deformation des Tropfens führt und durch niederfrequente Modulation der Ultraschallfrequenz oder nicht optimale Abstimmung des akustischen Resonators hervorgerufen werden können [Daidzic 1995, Rüggeberg 1996]. Deutlich wird dieser Unterschied in der Größenbestimmung beim beispielhaften Vergleich von Flüssigkeitstropfen und festen Polypropylenkugeln (Abb. 5.3). Die Ungenauigkeit in der Bestimmung der Durchmesser ist beim Glycerintropfen um einen Faktor 1,5-3 größer als bei der Polypropylenkugel. Bei der festen Kugel zeigt sich ferner eine genauere Bestimmung des vertikalen Durchmessers, da eine axiale Auslenkung der Probe aus der Ruhelage durch die größeren axialen als radialen Levitationskräfte stärker unterbunden wird. Beim Glycerintropfen ist dieser Effekt durch die Tropfenoszillation überdeckt. Die unterschiedlichen vertikalen und horizontalen Durchmesser in diesen Messungen beim Glycerintropfen belegen die Tropfendeformation von flüssigen Proben bei der akustischen Levitation, die auf dem ungleichen Verhältnis der axialen zu radialen Levitationskräfte beruht und zu einer axialen Abplattung der Tropfen führt.

Aus dem horizontalen (R_{hor}) und vertikalen (R_{vert}) Radius lassen sich Volumen V und Oberfläche S des levitierten Tropfens berechnen. Dies geschieht unter der Annahme eines oblaten Rotationsellipsoids.

$$V = \frac{4\pi}{3} R_{hor}^2 R_{vert} \quad (5.1)$$

$$S = 2\pi \cdot R_{hor} \left(\frac{R_{hor} + R_{vert} \operatorname{arcsinh}(R_{hor} e / R_{vert})}{(R_{hor} e / R_{vert})} \right) \text{ mit } e = \frac{\sqrt{(R_{hor}^2 - R_{vert}^2)}}{R_{hor}} \quad (5.2)$$

Die Volumenbestimmung wurde von Eberhardt [Eberhardt 1999b] durch Wägungen levitierter Wassertropfen überprüft. Die Abweichung in der Volumenbestimmung lag in der Größenordnung von 3%.

5.1.2 Mikrodispenser

Zur kontaktlosen Addition von Lösungsmitteln und Lösungen zum levitierten Tropfen standen aus vorangegangenen Arbeiten [Eberhardt 1999a und b, Rohling 2000] piezoelektrische Mikrodispenser der Fa. *Gesellschaft für Silizium-Mikrosysteme GeSim mbH*¹⁹ und der Fa. *Microdrop GmbH*²⁰ zur Verfügung. Diese Mikropumpen eignen sich zur Dosierung von Lösungen bis in den Pikoliterbereich. Sie basieren auf dem *drop-on-demand*-Verfahren [Fiehn 1997, Litborn 1998], das von Tintenstrahldruckern bekannt ist. Die Mikrodispenser bestehen aus einer Kapillare, die zu einer Düse ausgezogen ist und von einem röhrenförmigen Piezo-Aktor umgeben ist. Anstelle gezogener Kapillaren können auch in Silizium geätzte Mikrokanäle verwendet werden. Durch Anlegen eines Spannungsimpulses kontrahiert der Piezo-Aktor und erzeugt in der Flüssigkeitssäule, die sich in der Kapillaren befindet, eine Druckwelle, die sich zum Kapillarende fortpflanzt und dort bei geeigneter Düsenform zur Emission von Einzeltropfen führt. Das Volumen der emittierten Tropfen hängt von der Stärke und Dauer des Spannungsimpulses, der Viskosität der verwendeten Lösung und der Dimensionierung des Mikrodispensers ab und liegt in der Größenordnung von 0,1–1 nL. Dieses macht eine individuelle Kalibrierung der Pumpen vor jedem Versuch notwendig. Bei der Tropfengenerierung an der Pumpendüse kann es bei ungenauer Abstimmung der Pumpenparameter oder eingeschlossenen Gasvolumina innerhalb der Flüssigkeitssäule in den Mikropumpen zur Erzeugung mehrerer Tropfen pro Spannungsimpuls (Satellitentropfen) bzw. zum gänzlichen Ausbleiben einer Tropfengenerierung kommen. Die kleineren Satellitentropfen beschreiben zumeist eine andere Flugbahn als die Haupttropfen. Eine richtige und präzise Emission des gewünschten Injektionsvolumen ist in diesem Fall nicht möglich. Um die Funktion der Mikrodispenser und

¹⁹ *Gesellschaft für Silizium-Mikrosysteme GeSim mbH*, Bautzener Landstr. 45, D-01454 Großbernkammsdorf, <http://www.gesim.de>

²⁰ *Microdrop GmbH*, Mühlenweg 143, D-22844 Norderstedt, <http://www.microdrop.de>

insbesondere die Tropfengenerierung an der Pumpendüse zu überwachen, stand eine spezielle Videokamera (Modell *MD-O-530*, Fa. *Microdrop GmbH*) einschließlich einer Stroboskop-Leuchtdiode (Modell *MD-O-501*, Fa. *Microdrop GmbH*) zur Verfügung. Bei abgestimmten Pumpenparametern konnten die generierten Tropfen über eine Distanz von einigen Zentimetern emittiert werden.

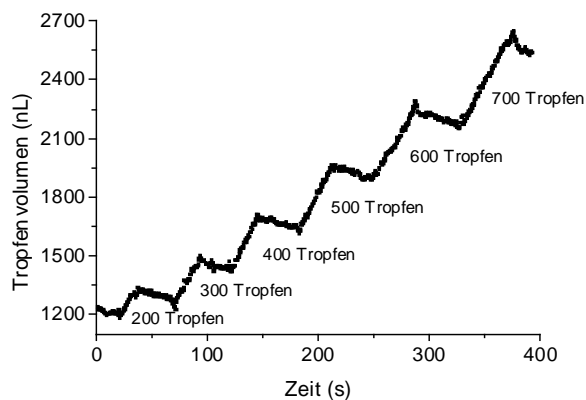


Abb. 5.4: Berührungslose Addition eines Lösungsmittels (hier Wasser) mit Hilfe eines Mikrodispensers zu einem akustisch levitierten Wassertropfen. Die Anzahl der jeweils emittierten Tropfen pro Pumpenstoß ist angegeben. Die Größenbestimmung des levitierten Tropfens erfolgt mit Hilfe des CCD-Kamerasystems. Durch Verdampfung sinkt das Tropfenvolumen nach jeder Injektionsphase.

Die Mikrodispenser werden über eine Steuerungseinheit versorgt, die eine Einstellung der Pumpenparameter, d. h. Spannung (40-100 V), Dauer (1 μ s bis 500 ms) und Periode des Spannungsimpulses (max. 1000 Hz), und eine Wahl der Betriebsart (kontinuierlich, salven- bzw. stoßartig, d. h. 1-1000 Einzeltropfen pro Salve, oder Einzeltropfen) ermöglicht. Die Steuerungseinheit kann über einen Experimentrechner angesprochen werden, so dass sich der Betrieb der Pumpen automatisieren und in komplexere Versuchsabläufe einbinden lässt [Eberhardt 1999b].

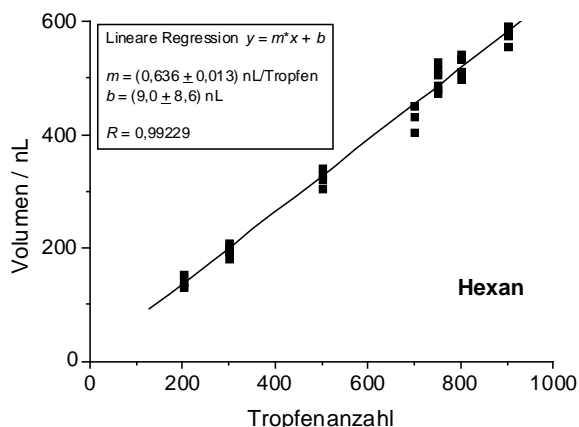
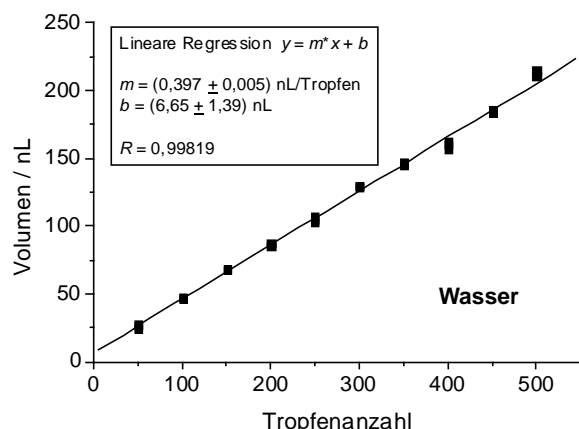


Abb. 5.5: Kalibrierung des Emissionsvolumen der Mikrodispenser mit Wasser und Hexan.

Die Justage der Mikrodispenser erfolgt in drei Schritten: Vor Inbetriebnahme der Mikropumpen werden diese mit dem gewählten Lösungsmittel bzw. Lösung zur Reinigung ausgiebig gespült. Dabei ist auf einen blasenfreien Flüssigkeitsstand in der Kapillare zu achten. Danach erfolgt die Einstellung und Optimierung der Pumpenparameter. Hierzu wird unter Verwendung der Videokamera und Stroboskop-Leuchtdiode die Tropfengenerierung und -emission an der Pumpendüse optimiert. Anschließend erfolgt die Justage und Ausrichtung des Mikrodispensers auf den levitierten Tropfen. Dazu wird eine transparente Folie in der zentralen Levitationsachse des akustischen Levitators positioniert, so dass die von der Mikropumpe emittierten Tropfen genau dort auf die Folie treffen, wo Tropfenlevitation möglich ist, d. h. im Druckknoten. Als letztes erfolgt die Kalibrierung der Mikropumpen. Diese geschieht durch Bestimmung der Volumenänderung eines levitierten Tropfens nach Addition einer bestimmten Anzahl von Mikrotropfen durch den Mikrodispenser (Abb. 5.4). Um Volumenveränderungen durch Mischungseffekte unterschiedlicher Lösungsmittel zu vermeiden, ist für die Kalibrierung der Mikrodispenser das gleiche Lösungsmittel wie das des levitierten Tropfens zu verwenden. Während der Addition von Lösungsmittel zum

levitierten Tropfen mit Hilfe der Mikropumpen schwingt dieser um seine Ruhelage im Druckknoten des SUSFs. Dadurch kommt es zu Abweichungen in der Größenbestimmung des Tropfens, insbesondere am Anfang und Ende der Injektionsphase. Dies führt zu einer Verschmierung im Verlauf der Stufenfunktion (Abb. 5.4). Aus einer Serie berührungsloser Lösungsmitteladditionen lassen sich Kalibriergeraden für die jeweilige Pumpeneinstellung ermitteln (Abb. 5.5). Die Standardabweichung einer linearen Regression der Kalibrierung liefert ein Maß für die Genauigkeit des Verfahrens. Diese liegt je nach verwendetem Lösungsmittel und eingestellten Pumpenparametern zwischen 5 und 10 nL.

5.1.3 Infrarot-Thermographiesystem

Als Methode zur berührungslosen Temperaturbestimmung des levitierten Tropfens wurde die Infrarot (IR)-Thermographie gewählt. Sie bietet neben hoher Raumauflösung den Vorteil, dass kein zusätzlicher Wärmeeintrag während der Messung auftritt. Das benutzte IR-Thermographiesystem (Modell *Varioscan 3011* der Fa. *Infratec GmbH*²¹) arbeitet im Wellenlängenbereich zwischen 8-12 μm und ist ausgestattet mit einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten MCT-Detektor (engl.: mercury-cadmium-telluride). Eine vorgeschaltete Makrolinse erlaubt eine räumliche Auflösung von ca. 25 μm pro Bildpixel bei einer maximalen Bildfrequenz von 1,2 Hz und einer Temperaturauflösung von 0,1 $^{\circ}\text{C}$ im Bereich von -30 bis 1200 $^{\circ}\text{C}$. Das Thermographiesystem wird über eine spezielle Software direkt vom Experimentrechner gesteuert.

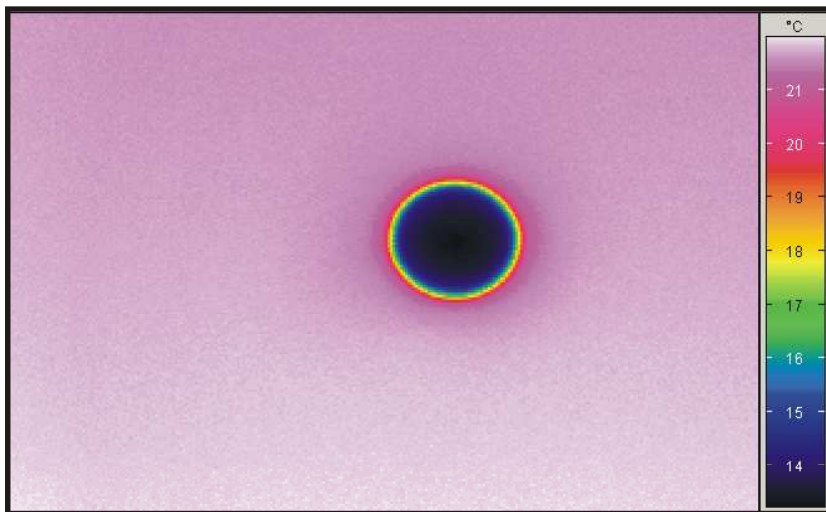


Abb. 5.6: IR-Aufnahme eines akustisch levitierten Wassertropfens.

Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitorator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 20 $^{\circ}\text{C}$ und 50% RH.

5.1.4 Bestimmung von IR-Emissionskoeffizienten

Die Auswertung der IR-Aufnahmen erfolgte mit Hilfe der Software *IribisPlus*[®] der Fa. *InfraTec GmbH*²¹. Zur Kalibrierung der gemessenen Intensitäten ist neben der Transmission der vorgeschalteten Optik im Thermographiesystem insbesondere der Emissionskoeffizient $\varepsilon(\lambda, T)$ als Funktion der Wellenlänge λ und der Temperatur T entscheidend. Er beschreibt in Gleichung (5.3) die Abweichung der abgestrahlten Leistung eines realen Objekts P_{real} von der eines schwarzen Strahler P_s als Funktion der Temperatur und Wellenlänge.

$$\varepsilon(\lambda, T) = \frac{P_{\text{real}}(\Delta\lambda, T)}{P_s(\Delta\lambda, T)} \quad (5.3)$$

Der Emissionskoeffizient ε ist materialabhängig und ändert sich mit dem Spektralbereich $\Delta\lambda$, in dem die spezifische Ausstrahlung stattfindet. Ferner hängt sein Wert von der Temperatur, der

²¹ *Infratec GmbH*, Gostritzer Str. 61-63, D-01217 Dresden, <http://www.infratec.de>

Oberflächenbeschaffenheit und der Abstrahlcharakteristik ab. ε muss als Stoffparameter i. a. experimentell bestimmt werden. Die spezifisch abgestrahlte Leistung eines realen Körpers kann aus dem Planckschen Strahlungsgesetz unter Berücksichtigung des Emissionsgrads nach Gleichung (5.4) berechnet werden.

$$P = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varepsilon(\lambda, T) \cdot P_\lambda(\lambda, T) \cdot d\lambda \approx \varepsilon \cdot P_s \quad (5.4)$$

Die Vielfalt der Abhängigkeiten des Emissionskoeffizienten zwingt bei Anwendungen von Gleichung (5.4) zur Approximation des Emissionskoeffizienten im interessierenden Spektralbereich $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$. Unter Annahme der Konstanz des Emissionskoeffizienten im Spektralbereich reduziert sich die Lösung des Integrals in Gleichung (5.4).

Tab. 5.1: Integrale Emissionskoeffizienten in einem Abstrahlwinkel $\pm 20^\circ$ [Schuster 2000].

Material	Wellenlängenbereich (μm)	Emissionskoeffizient
Wasser (bei 20 °C)	8-14	0,96
Eis (bei -10 °C)	8-14	0,95
Schnee (bei -10 °C)	8-14	0,85

Integrale Emissionskoeffizienten sind (s. Tab. 5.1) für eine Anzahl ausgewählter Stoffe unter unterschiedlichen Bedingungen in der Literatur tabelliert. Für organische Lösungsmittel, die neben Wasser in nachstehenden Experimenten untersucht wurden, existieren nur wenige Vergleichswerte in der Literatur. Unter Normalbedingungen wird im Wellenlängenbereich von 8-12 μm von einem integralen Emissionskoeffizienten im Bereich von 0,9-1,0 ausgegangen [Daif 1999]. Für n-Dekan und 1-Propanol sind Emissionskoeffizienten von $\varepsilon = 0,95$ dokumentiert [Daif 1999, Konishi 2000].

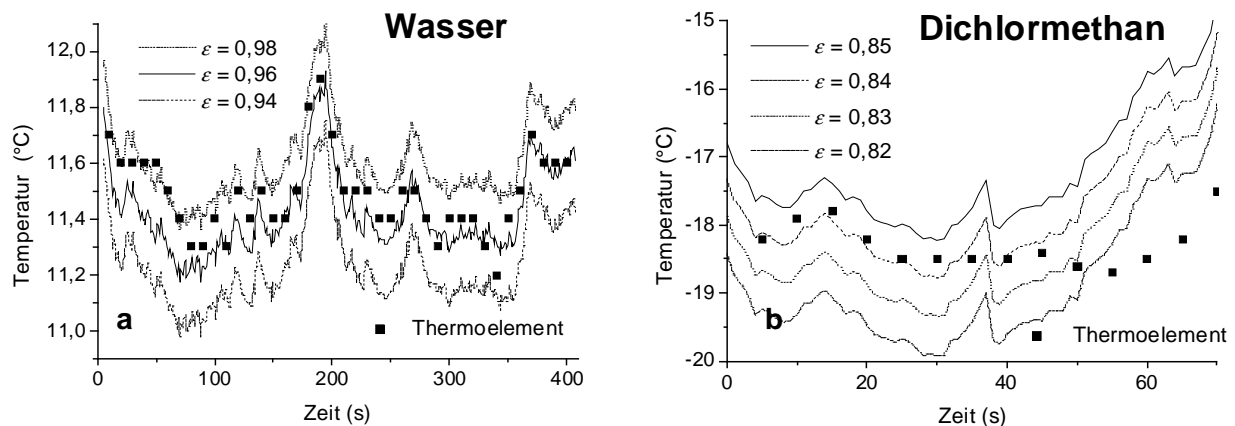


Abb. 5.7: Simultane Temperaturmessungen mit Hilfe eines Thermoelements und eines Infrarot-Thermographiesystems an einem verdampfenden Wasser- (a) bzw. Dichlormethantropfen (b). Aus den IR-Bildern wurde die Oberflächentemperatur des Tropfens unter Verwendung unterschiedlicher Emissionskoeffizienten ε berechnet.

Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 20 °C und 26% RH.

Zur Validierung der Infrarot-Thermographie und Bestimmung der integralen Emissionskoeffizienten war eine weitere unabhängige Temperaturmessung notwendig. An Lösungsmitteltropfen, die an einem 0,25-mm starken Mantelthermoelement aufgehängt waren, lässt sich die Tropfentemperatur gleichzeitig durch Infrarot-Thermographie und das Thermoelement messen. Durch Variation des Emissionskoeffizienten bei der Auswertung der Thermographiebilder

und Vergleich mit den Temperaturmessungen durch das Mantelthermoelement lassen sich aus diesen Messungen (Abb. 5.7) integrale Emissionskoeffizienten bestimmen.

Auffällig bei diesen Vergleichsmessungen ist ein scheinbares Auseinanderlaufen der beiden Temperaturmessungen bzw. eine Verschiebung des Emissionskoeffizienten zu kleineren Werten im Verlauf der Messungen (Abb. 5.7b). Dieses kann durch eine veränderte Abstrahlcharakteristik und abnehmende Benetzung des Thermoelements durch den schrumpfenden Tropfen während der Messung erklärt werden. Ferner ist bei Experimenten in Raumluft Kondensation von Wasser auf kalten Tropfenoberflächen möglich, die von einem reinen Lösungsmittel zu einem binären Lösungsmittelgemisch führt.

Für verschiedene Lösungsmittel wurden in Vorexperimenten integrale Emissionskoeffizienten bestimmt, die in Tab. 5.2 zusammengefasst sind. Dabei ergeben sich Abweichungen zu den erwarteten Werten im Bereich von 0,9 bis 1,0. Wie aus Abb. 5.7 ersichtlich, können Änderungen im Emissionskoeffizienten von 0,01 zu Abweichungen in der Temperaturmessung von 0,1-0,5 °C führen.

Tab. 5.2: Integrale Emissionskoeffizienten unter Normalbedingungen und in einem Wellenlängenbereich von 8-12 µm. Die Werte wurden aus Abgleich der Temperaturmessungen durch Infrarot-Thermographie und einem 0,25-mm starken Mantelthermoelement an aufgehängten Lösungsmitteltropfen ermittelt.

Material	Emissionskoeffizient
Wasser	0,96 ± 0,01
Ethanol	0,92 ± 0,02
1-Propanol	0,94 ± 0,02
n-Pentan	0,84 ± 0,02
n-Heptan	0,87 ± 0,02
n-Oktan	0,86 ± 0,02
Chloroform	0,77 ± 0,02
Dichlormethan	0,84 ± 0,02
Diethylether	0,90 ± 0,02

Für die Auswertung der im folgenden beschriebenen Experimente zur Tropfenverdampfung wurde trotz der in Tab. 5.2 ermittelten Emissionskoeffizienten meistens ein mittlerer Emissionskoeffizient von 0,95 verwendet. Dieses liegt in der sich während der Experimente durch Verdampfung, Kondensation, Kristallisation und Addition ändernden Tropfenzusammensetzung sowie in der Abstrahlcharakteristik und Beschaffenheit der Tropfenoberfläche begründet. Systematische Temperaturfehlbestimmungen können damit in der Größenordnung von 1-2 °C liegen und müssen bei quantitativen Auswertungen berücksichtigt werden.

5.2 Theorie zur Tropfenverdampfung in stehenden Ultraschallfeldern

Die Verdampfung von sphärischen Flüssigkeitstropfen in einer ruhenden Gasatmosphäre kann durch einen linearen Ansatz für die Tropfenoberfläche S mit der Zeit t beschrieben werden [Fuchs 1934]

$$S = S_0 - K \cdot t \quad (5.5)$$

mit einer Anfangsoberfläche des Tropfens $S_0 = S(t = 0)$. Der Proportionalitätsfaktor K , die sogenannte Verdampfungskonstante, ist eine Funktion der Massendichte ρ_l und der Molmasse M der Flüssigkeitsprobe, des binären Gasdiffusionskoeffizienten D_{ab} des Flüssigkeitsdampfs im Umgebungsgas sowie des partialen Dampfdrucks p und der Temperatur T an der Tropfenoberfläche (Index s) und in der umgebenden Gasatmosphäre (Index ∞) [Seaver 1989, Yarin 1999]:

$$K = 8\pi \frac{D_{ab} M}{\rho_l R} \left(\frac{p_s}{T_s} - \frac{p_\infty}{T_\infty} \right) \frac{Sh}{2} \quad (5.6)$$

mit der allgemeinen Gaskonstante R . Die *Sherwood-Zahl* Sh beschreibt das Verhältnis von Massentransfer mit und ohne äußere Konvektion in der umgebenden Gasatmosphäre. In stehenden Ultraschallfeldern führt insbesondere die akustische Konvektion (Abschnitt 2.5) zu einem erhöhten Massentransfer. Die *Sherwood-Zahl* für die akustische Konvektion ändert sich linear mit der Intensität des stehenden Ultraschallfelds [Yarin 1999]. Dieses führt zu einem linearen Anstieg der Verdampfungskonstante K mit der Intensität des stehenden Ultraschallfelds (Abb. 5.9b).

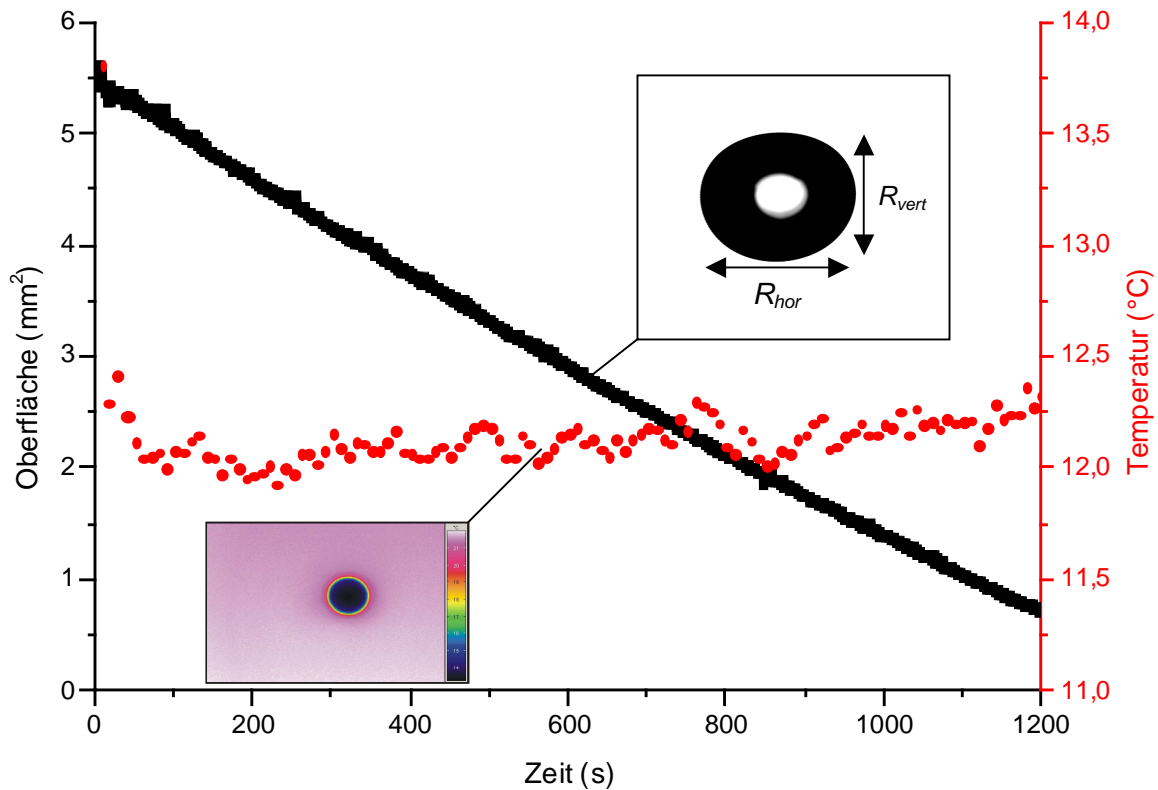


Abb. 5.8: Zeitliche Entwicklung der Oberfläche und Temperatur eines verdampfenden akustisch levitierten Wassertropfens.

Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 20 °C und 28% RH.

Die zeitliche Änderung von Oberfläche und Temperatur eines verdampfenden, levitierten Wassertropfens ist in Abb. 5.8 dargestellt. Die Gültigkeit der Gleichungen (5.5) und (5.6) mit einer linearen Abnahme der Tropfenoberfläche mit der Zeit und einer nahezu konstanten Tropfentemperatur wird bestätigt. Beispiele für die Abhängigkeit der Verdampfungskonstante vom Dampfdruck in der umgebenden Gasatmosphäre und der Intensität des stehenden Ultraschallfelds sind in Abb. 5.9 gegeben. In beiden Fällen wird die aus der Theorie vorhergesagte lineare Abhängigkeit von der jeweiligen Größe bestätigt.

Der Wärmeeintrag durch das stehende Ultraschallfeld in den levitierten Tropfen führt lediglich zu einer Erhöhung der Tropfentemperatur um wenige zehntel Grad, wie Vergleichsmessungen zwischen akustisch levitierten und an Drähten aufgehängten Tropfen ergaben. Dieser ist – wie Vergleichsmessungen ergaben – im Vergleich zum Wärmeeintrag durch einen 0,25-mm starken Draht und der daraus resultierenden Temperaturerhöhung in einem verdampfenden Wassertropfen ($V = 2$ mL, $T = 13$ °C) in der Größenordnung von 1-2 °C vernachlässigbar.

Bei festen akustisch levitierten Proben, wie z. B. Styroporkugeln, sind Temperaturverteilungen auf der Probenoberfläche mit Hilfe der IR-Thermographie nachweisbar (Abb. 5.10). Es kommt zu einer Erwärmung der Polkappen und einer Abkühlung im Äquatorbereich. Die Temperaturdifferenzen

liegen im Bereich von 1-4 °C und resultieren zum einen aus dem Energieeintrag durch das Ultraschallfeld an den Polkappen und zum anderen aus der radialen Anströmung der levitierten Probe aufgrund der akustischen Konvektion im Äquatorbereich.

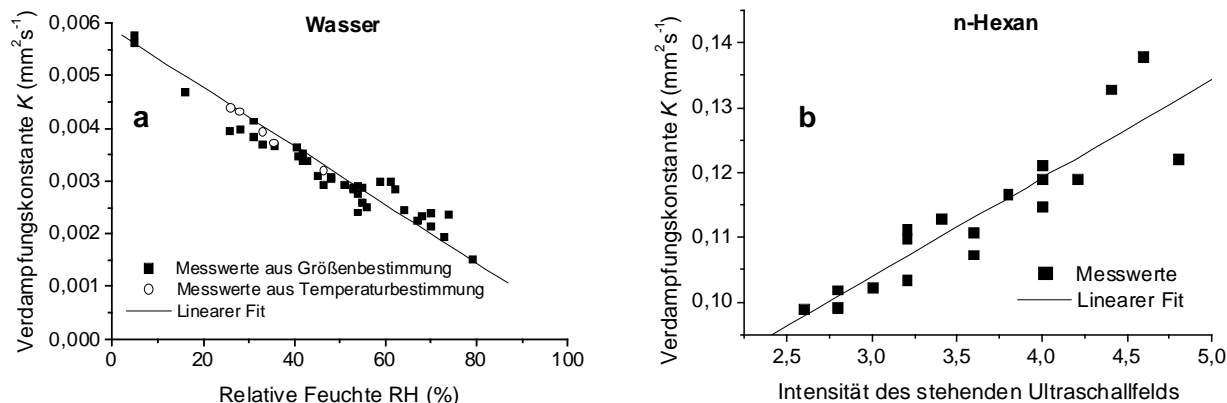


Abb. 5.9: Verdampfungskonstante K von Wassertropfen in Abhängigkeit der relativen Feuchte der Raumluft **(a)** und von n-Hexantropfen in Abhängigkeit der Intensität des stehenden Ultraschallfelds **(b)**. Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 20,5 °C und 49% RH **(b)**.

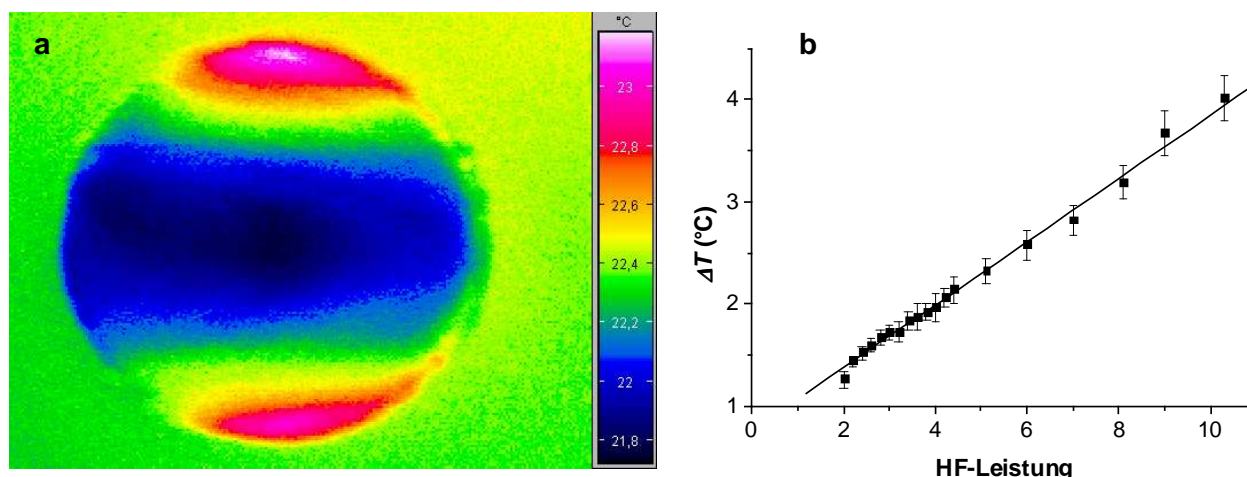


Abb. 5.10: Oberflächentemperatur einer akustisch levitierten Styroporkugel (Durchmesser ca. 5 mm). Im IR-Bild **(a)** ist deutlich eine Temperaturverteilung mit warmen (axialen) Polkappen und kaltem Äquatorbereich zu erkennen. Die maximale Temperaturdifferenz ΔT auf der Oberfläche der levitierten Styroporkugeln zwischen Pol und Äquator zeigt als Funktion der HF-Leistung des akustischen Levitators (in beliebigen Einheiten) einen nahezu linearen Verlauf **(b)**. Experimentbedingungen: 20-kHz-Levitator, Resonatorlänge $d = 2\lambda$, Trägermedium: Luft bei 20 °C und 45% RH.

5.3 Tropfenverdampfung reiner Lösungsmittel

Eine Reihe von Verdampfungsexperimenten wurde mit unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln durchgeführt (Die Reinheit der Lösungsmittel ist in Klammern angegeben.): n-Alkane [n-Pentan²² (p.a.), n-Hexan²² (p.a.), n-Heptan²³ (99%), n- Oktan²³ (99%), n-Nonan²³ (99%)], 1-Alkohole [Methanol²² (p.a.), Ethanol²² (p.a.), 1-Propanol²³ (99%), 1-Butanol²² (p.a.), 1-Pentanol²³

²² Merck Eurolab GmbH, Frankfurter Str. 250, D-64293 Darmstadt, [http:// www.merckeurolab.de](http://www.merckeurolab.de)

²³ FLUKA Feinchemikalien GmbH, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Wunstorfer Str. 40, D-30926 Seelze <http://www.sigma-aldrich.com>

(98%), 1-Hexanol²³ (98%)], Aceton²², Diethylether²², Ameisensäure²², Essigsäure²², Chloroform²², Dichlormethan²² und Pyridin²².

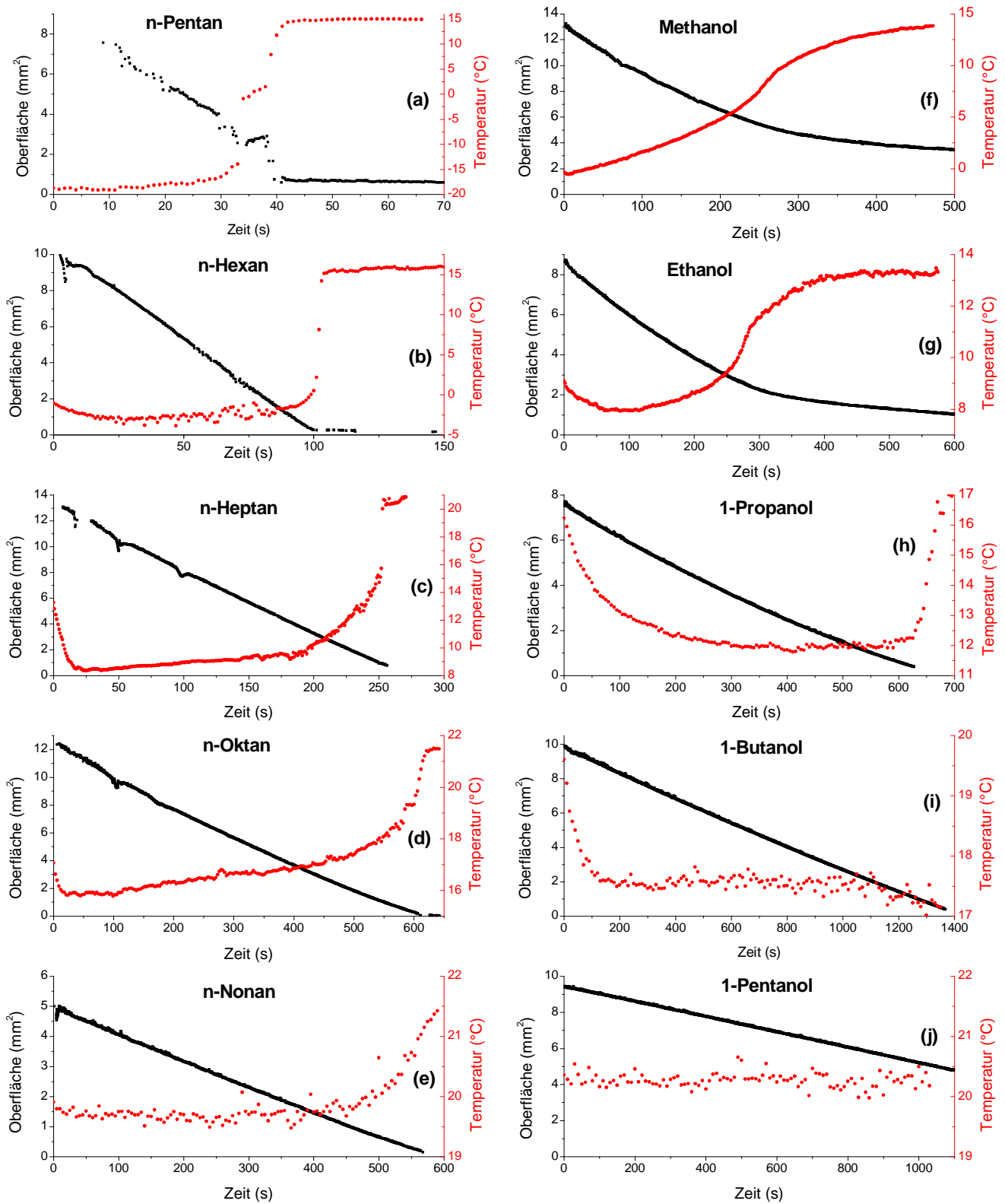


Abb. 5.11: Tropfenoberfläche und Tropfentemperatur verdampfender n-Alkan- und 1-Alkoholtropfen als Funktion der Zeit [Tuckermann 2002a].

Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 20 °C, 1010 hPa und 38% RH.

Neben den äußeren Parametern des Ultraschallfelds und der umgebenden Raumluft wurden während der Experimente die horizontalen und vertikalen Tropfendurchmesser und die Tropfentemperatur mit Hilfe der CCD-Kamera bzw. dem IR-Thermographiesystem gemessen. Aus diesen ergeben sich typische Verdampfungskurven im zeitlichen Verlauf der Tropfenoberfläche sowie der Tropfentemperatur (Abb. 5.11 und 5.12).

Die Tropfenoberfläche nimmt bei den meisten Lösungsmitteln zunächst linear mit der Verdampfungszeit ab. Ausnahmen bilden n-Pentan, n-Hexan, Methanol, Ethanol, Dichlormethan und Essigsäure. Die Abweichungen vom linearen Verhalten ergeben sich dabei überwiegend aus der Kondensation von Wasser aus der umgebenden feuchten Raumluft auf die kalte Tropfenoberfläche. Dieser Prozess ist bei Lösungsmitteln mit niedriger Verdampfungstemperatur und guter Mischbarkeit mit Wasser stärker ausgeprägt. Tropfen flüchtiger und hydrophiler Lösungsmittel wandeln sich im Laufe des Verdampfungsprozesses in feuchter Raumluft von einem reinen Lösungsmitteltropfen zu einem Wassertropfen um. Die Umwandlung ist im Verlauf der Tropfenoberfläche wie auch der Tropfentemperatur ersichtlich. Letztere steigt bei den erwähnten Lösungsmitteln am Ende des Verdampfungsprozesses auf Verdampfungstemperaturen von freien Wassertropfen unter Umgebungsbedingungen auf ca. 13-15 °C an. Auch bei n-Heptan, n-Oktan, n-Nonan und 1-Propanol steigt die Tropfentemperatur am Ende der Messung an. Die Tropfentemperatur der verbleibenden Resttropfen erreicht mit ca. 17-21 °C Werte, die deutlich über der Verdampfungstemperatur von Wasser liegen. Die verbleibenden Resttropfen sind in diesen Fällen wahrscheinlich auf nicht-flüchtige Verunreinigungen im Lösungsmittel oder aus der umgebenden Luft zurückzuführen.

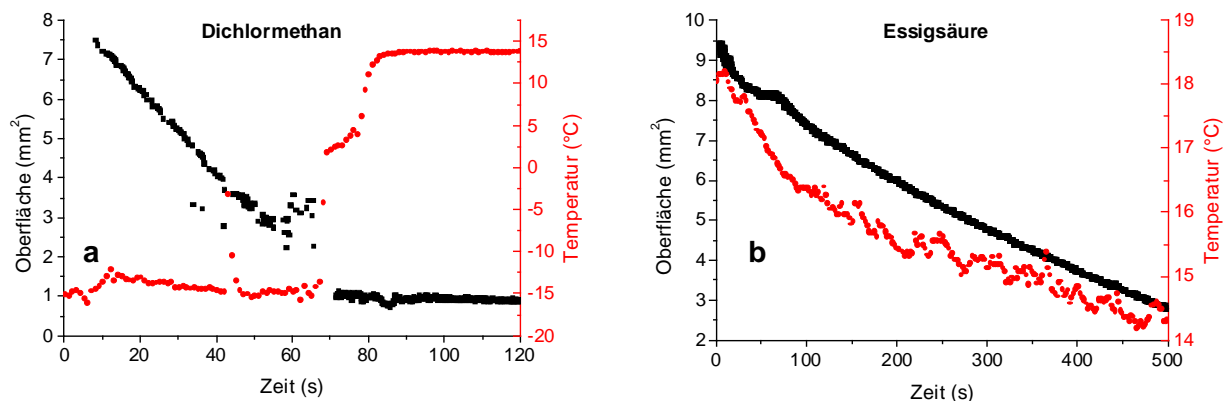


Abb. 5.12: Tropfenoberfläche und Tropfentemperatur verdampfender Dichlormethan- (a) und Essigsäuretropfen (b) als Funktion der Zeit.

Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 20 °C, 1010 hPa und 38% RH.

Eine Besonderheit tritt in den Verdampfungskurven von n-Pentan (Abb. 5.11a) und von Dichlormethan (Abb. 5.12a) auf, die beide nicht mit Wasser mischbar sind: Einkondensierendes Wasser auf den mit ca. -15 °C bzw. -20 °C relativ kalten Tropfenoberflächen der reinen Lösungsmittel bildet eine abgetrennte Phase im Inneren des Tropfens. Dieser Effekt konnte bereits von Eberhardt [Eberhardt 1999b] an akustisch levitierten Hexantropfen in feuchter Raumluft beobachten werden. Beim Übergang eines derartigen Zwei-Phasen-Tropfen zu einem reinen Wassertropfen kommt es aufgrund der tiefen Verdampfungstemperaturen von n-Pentan und Dichlormethan zur kurzzeitigen Ausbildung eines Eispartikels aus dem einkondensierten Wasser. Erkennbar ist die Phasenumwandlung in einem Plateau sowohl in der Oberflächen- als auch der Temperaturkurve bei n-Pentan nach ca. 35 s (Abb. 5.11a) und bei Dichlormethan nach ca. 70 s (Abb. 5.12a).

Bei levitierten Essigsäuretropfen ist während des Verdampfungsprozesses eine Phasenumwandlung flüssig-fest zu beobachten. Essigsäure ist ein hygroskopisches, flüchtiges Lösungsmittel mit einem Dampfdruck von 15,4 hPa bei 20 °C, einer Siedetemperatur von 117 °C und einem Schmelzpunkt von 17 °C [Merck 2001]). Ein reiner Essigsäuretropfen kühlt sich während der Verdampfung ab. Trotz der Einkondensation von Wasser aus der umgebenden feuchten Raumluft mit einer leicht

exothermen Lösungsenthalpie von Essigsäure in Wasser ($\Delta H_{Lsg}^0 = -1,26 \text{ kJ/mol}$ [Beggerow 1976]) führt die Abkühlung des Tropfens bei einer Tropfentemperatur von ca. 17°C zu einer zwischenzeitlichen Auskristallisation der Essigsäure. Im Verlauf der Größe der Tropfenoberfläche ist dieses in der Ausbildung eines Plateaus zwischen 45-70 s nach Versuchsbeginn zu beobachten (Abb. 5.12b). Weiteres, einkondensierendes Wasser aus der umgebenden Raumluft und die damit einhergehende Schmelzpunktniederung des Lösungsmittelgemisches Essigsäure/Wasser führt zum anschließenden Aufschmelzen des Essigsäurekristalls. Im weiteren Verlauf der Tropfenverdampfung verdünnt sich die verdampfende Essigsäure mit Wasser, so dass am Ende des Prozesses ein Wassertropfen zurückbleibt.

Aus den Verdampfungsexperimenten der untersuchten Lösungsmittel lassen sich aus der Oberflächenkurve die Verdampfungskonstante K und aus der Temperaturkurve die Tropfentemperatur T_s gewinnen. Damit ist es nach Gleichung (5.6) möglich, binäre Gasdiffusionskoeffizienten der Lösungsmittel in Luft zu bestimmen. Diese sind für die untersuchten Lösungsmittel in Tab. 5.3 aufgeführt. Ihre Abweichungen von Literaturwerten [Fuller 1969] liegen trotz offenem Experimentaufbau im Bereich von 5-10% und weitestgehend innerhalb der Fehlergrenzen. Damit erscheint diese Methode zur Bestimmung von binären Gasdiffusionskoeffizienten geeignet.

Tab. 5.3: Experimentell bestimmte binäre Gasdiffusionskoeffizienten für verschiedene organische Lösungsmittel bei 20°C und 1010 hPa im Vergleich mit Literaturwerten [Fuller 1969]. Die angegebenen Fehler ergeben sich durch Fehlerfortpflanzung aus den Messfehlern der Eingangswerte bei $n = 3$.

Lösungsmittel	$D_{ab}^{Exp.}$ (cm^2s^{-1})	$D_{ab}^{Lit.}$ (cm^2s^{-1})
n-Pentan	$0,084 \pm 0,006$	0,082
n-Hexan	$0,079 \pm 0,004$	0,075
n-Heptan	$0,071 \pm 0,003$	0,069
n-Oktan	$0,062 \pm 0,002$	0,064
n-Nonan	$0,068 \pm 0,005$	0,060
Methanol	$0,147 \pm 0,010$	0,157
Ethanol	$0,106 \pm 0,010$	0,120
1-Propanol	$0,101 \pm 0,007$	0,100
1-Butanol	$0,095 \pm 0,007$	0,087
1-Pentanol	$0,091 \pm 0,010$	0,079
1-Hexanol	$0,087 \pm 0,018$	0,072
Aceton	$0,097 \pm 0,006$	0,103
Diethylether	$0,084 \pm 0,003$	0,087
Ameisensäure	$0,16 \pm 0,04$	0,14
Essigsäure	$0,14 \pm 0,07$	0,11
Chloroform	$0,087 \pm 0,003$	0,089
Dichlormethan	$0,087 \pm 0,005$	0,102
Pyridin	$0,080 \pm 0,017$	0,093

5.4 Tropfenverdampfung binärer Lösungsmittelgemische

Lösungsmittel können in unterschiedlichen Abstufungen miteinander mischbar sein: Sie können abhängig vom Mischungsverhältnis bzw. Molenbruch völlig, teilweise (Mischungslücke) oder gar nicht miteinander mischbar sein. In letzteren Fällen treten bei entsprechenden Mischungsverhältnissen Phasengrenzen im Flüssigkeitsgemisch auf. In akustisch levitierten Tropfen nicht mischbarer Lösungsmittel führt dies bei Schallpegeln von ca. 165 dB zu einer Umhüllung des einen durch das andere Lösungsmittel, so dass zunächst nur das eine Lösungsmittel

verdampft. Erst bei hohen Schallpegeln werden die beiden Phasen in zwei radial aneinander haftende Einzeltropfen im Druckknoten separiert [Eberhardt 1999b].

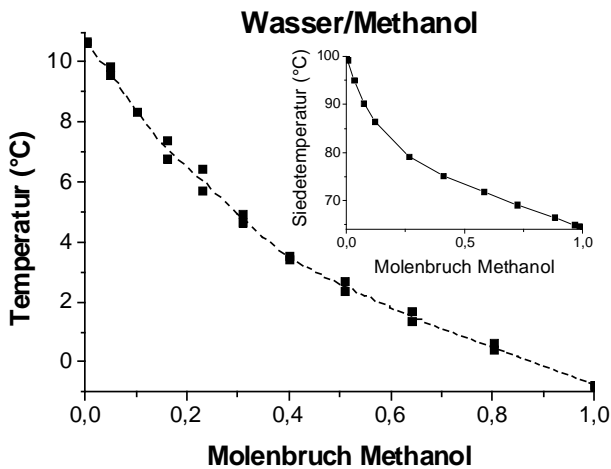


Abb. 5.13: Verdampfungstemperaturen des binären Lösungsmittelgemisches Wasser/Methanol als Funktion des Molenbruchs. Zusätzlich ist das Siedediagramm der Mischung dargestellt [Beggerow 1976].

Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 20 °C, 1010 hPa und 29% RH.

Bei miteinander mischbaren Lösungsmitteln treten die bekannten Effekte der idealen und azeotropen Mischung auf. Bei idealen Mischungen wird die Zusammensetzung der Dampfphase über der Mischung durch das *Raoult'sche* Gesetz beschrieben. Ferner existiert eine stetig ansteigende bzw. abfallende Siedepunkts- und Taupunktskurve als Funktion des Molenbruchs. Ein Beispiel für eine nahezu ideale Mischung ist das binäre System Wasser/Methanol (Abb. 5.13). Bei der Tropfenverdampfung werden Verdampfungstemperaturen als Funktion des Molenbruchs gemessen, die stetig mit dem Methanolanteil abnehmen und qualitativ den Siedetemperaturen des Systems folgen.

Eine ähnliche qualitative Übereinstimmung im Verlauf der Verdampfungstemperaturen mit den Siedetemperaturen werden auch für azeotrope Mischungen mit einem ausgeprägtem Siedepunktminimum bzw. Siedepunktmaximum ermittelt (Abb. 5.14).

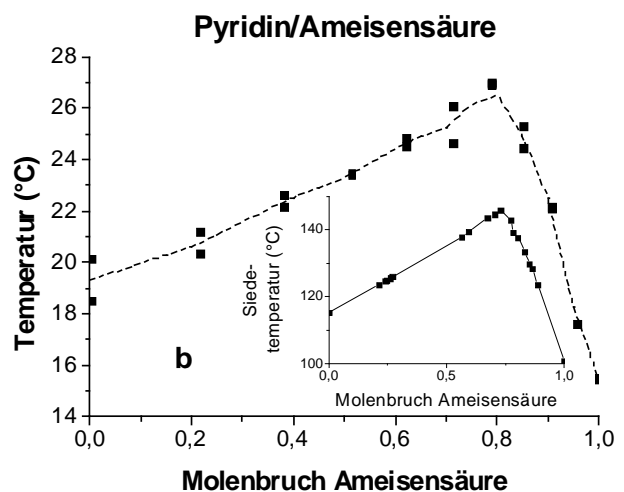
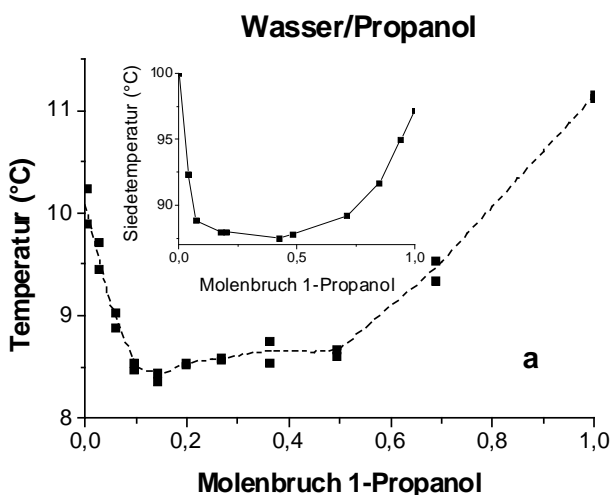


Abb. 5.14: Verdampfungstemperaturen binärer, azeotroper Lösungsmittelgemische als Funktion des Molenbruchs mit ausgeprägtem Siedepunktminimum (a) und Siedepunktmaximum (b). Zusätzlich sind die Siedediagramme der Mischung dargestellt [Beggerow 1976].

Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 20 °C, 1010 hPa und 25% RH (a) bzw. 45% RH (b).

5.5 Verdampfung atmosphärisch relevanter, wässriger Elektrolyte

Tropfenverdampfung ist ein Prozess von atmosphärischer Relevanz, der bei der Bildung und Alterung von atmosphärischem Aerosol bis hin zu Regentropfen und Schneeflocken von Bedeutung ist. Dabei spielen neben chemischen auch physikalische Prozesse eine Rolle, die zu einer Veränderung der Größe, Form, und Oberfläche sowie des physikalischen Aggregatzustands (fest, flüssig), inneren Struktur (amorph, kristallin) und der optischen Streueigenschaften der Aerosolpartikel und Tropfen führen können. Die Verdampfung atmosphärischer Partikel spielt sich berührungslos in einer umgebenden Gasatmosphäre ab, die durch äußere Parameter wie Druck, Temperatur, chemische Zusammensetzung und Strahlungshaushalt charakterisiert ist. Neben Wasser sind anorganische Elektrolyte wie Sulfate, Nitrate und Chloride wichtige Bestandteile atmosphärischer Partikel. Als Kationen treten überwiegend Ammonium und Natrium auf.

Aus diesen Gründen wurden für die Untersuchungen einerseits anorganische Säuren und Basen (Schwefelsäure²², Salpetersäure²², Salzsäure²² und Ammoniakwasser²²) sowie deren Salze (Natriumchlorid²³, Natriumsulfat²³, Natriumhydrogensulfat²³, Natriumnitrat²³, Ammoniumchlorid²³, Ammoniumsulfat²³, Ammoniumhydrogensulfat²³, Ammoniumnitrat²³) ausgewählt. Bei der Verdampfung akustisch levitierter Elektrolyttropfen kann es durch Phasenumwandlungen (Kristallisation) zu Abweichungen in der Bestimmung der Tropfengröße bzw. Tropfenoberfläche und der Tropfentemperatur nach den in Abschnitt 5.1.1 und 5.1.3 beschriebenen Verfahren kommen. Beim Übergang von einem flüssigen Tropfen zu einem festen Partikel ist die Modellannahme eines rotaionellipsoidalen Tropfens zur Berechnung der Oberfläche aus den Tropfendurchmessern nicht mehr erfüllt. Ferner ändert sich bei der Auskristallisation des Elektrolyten mit der Oberfläche der IR-Emissionskoeffizient, der maßgeblich bei der Temperaturbestimmung durch das IR-Thermographiesystem eingeht. Form, Oberflächenstruktur und Emissionskoeffizient fester Partikel sind durch einfache Modellannahmen nicht zu beschreiben. Da es bei der Interpretation der Ergebnisse weniger auf die absoluten Größen der Partikeloberfläche und Partikeltemperatur ankommt als vielmehr auf Aussagen zum Verdampfungs- und Kristallisationsprozess, wurde auf eine exakte Bestimmung dieser Größen verzichtet. Die Tropfenoberfläche wurde auch nach einsetzender Kristallisation unter der Annahme eines Rotationsellipsoids aus den Partikeldurchmessern berechnet. Die Auswertung aller IR-Thermographiebilder erfolgte mit einem Emissionskoeffizienten von $\varepsilon = 0,95$.

Der Durchmesser atmosphärische Aerosolpartikel liegt im Mikro- bis Submikrometerbereich und ist um einen Faktor 100 kleiner als der akustisch levitierter Tropfen, die eher im Größenbereich von Nebel- oder Regentropfchen liegen. In dieser Hinsicht lassen sich somit nur in begrenztem Maße aus akustisch levitierten Tropfen und Partikeln gewonnene Informationen auf atmosphärische Partikel übertragen. Gemeinsam ist beiden Bereichen eine berührungslose Suspension in einer umgebenden Gasatmosphäre. Insbesondere Prozesse wie Verdampfung, Partikelwachstum, Phasenumwandlungen, Kristall- und Keimbildung werden durch Wandeffekte stark beeinflusst.

5.5.1 Atmosphärische Säuren und Basen

Schwefelsäure $H_2SO_4(aq)$: Reine Schwefelsäure ist eine stark hygroskopische, schwerflüchtige Flüssigkeit (Smp. 10 °C, Sdp. 280 °C), die mit Wasser im beliebigen Verhältnis mischbar ist und ein binäres Azeotrop (azeotroper Siedepunkt bei 338 °C und 98,3%iger Schwefelsäure) bildet [Römpp 1995]. Aus diesem Grund verdünnt sich ein konzentrierter Schwefelsäuretropfen in feuchter Raumluft durch auf der Tropfenoberfläche kondensierendes Wasser (Abb. 5.15). Die freiwerdende Kondensations- und Hydratationswärme (95,4 kJ/mol H_2SO_4 bei 25 °C [Römpp 1995]) erwärmt den Tropfen merklich. Der Verdünnungseffekt währt solange, bis der Partialdruck von Wasser über der Tropfenoberfläche der relativen Feuchte in der umgebenden Raumluft entspricht. Konzentrierte Schwefelsäure (98%) verdünnt sich etwa um einen Faktor 2 (Volumenzunahme), wohingegen sich Schwefelsäure mit 2 mol/L (18,5%) um einen Volumenfaktor

3 aufkonzentriert. Daraus resultieren Säurekonzentrationen (ohne Berücksichtigung der Volumenkontraktion aufgrund der Mischungsverhältnisse) von 50-55%.

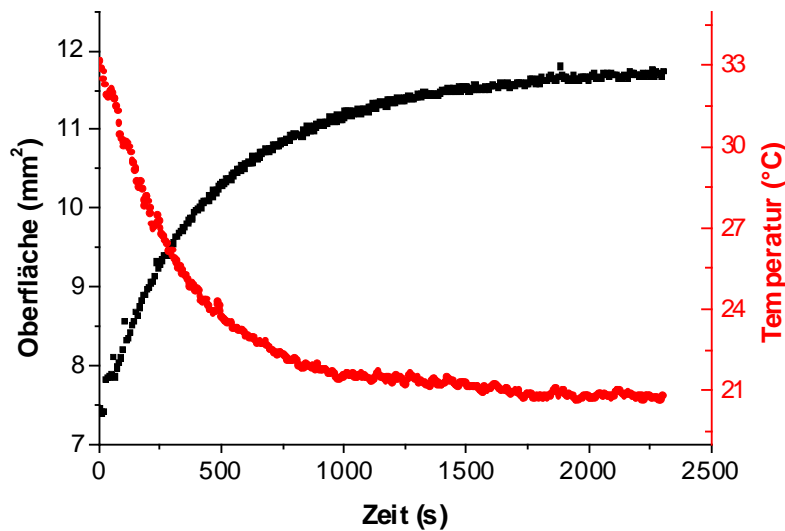


Abb. 5.15: Zeitliche Entwicklung der Tropfenoberfläche und Tropfentemperatur eines verdampfenden Tropfens konzentrierter Schwefelsäure (98%).

Experimentbedingungen:

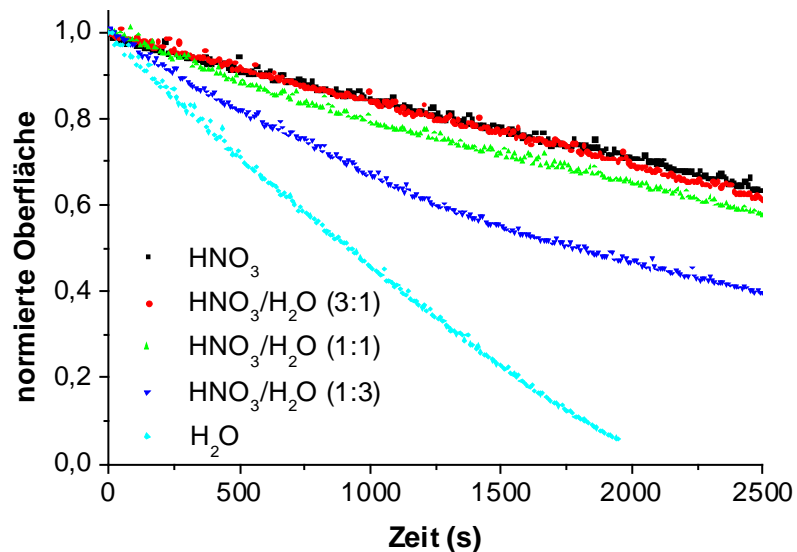
offener 58-kHz-Levigator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 20 °C und 32% RH.

Salpetersäure $\text{HNO}_3(\text{aq})$: Wasserfreie Salpetersäure ist eine an feuchter Raumluft rauchende Flüssigkeit (Smp. $-41,6$ °C, Sdp. $84,1$ °C). Sie ist in beliebigen Verhältnissen mit Wasser mischbar und bildet als 69,2%ige (konzentrierte) Salpetersäure ein binäres Azeotrop mit einer Siedetemperatur von $121,8$ °C [Römpf 1995]. Im Gegensatz zu konzentrierter Schwefelsäure und trotz freiwerdender Lösungsenthalpie ($-33,28$ kJ/mol bei 25 °C [Lide 1998]) verdünnt sich konzentrierte Salpetersäure in feuchter Raumluft nicht durch einkondensierendes Wasser, sondern verdampft aufgrund größerer Flüchtigkeit als Azeotrop (Abb. 5.16) mit einer konstanten Geschwindigkeit ($K \approx -1,5 \cdot 10^{-3}$ mm²/s bei 19,5 °C und 24,5% RH). Mit Wasser verdünnte Salpetersäure konzentriert sich zunächst bei der Verdampfung bis zum Erreichen des azeotropen Gemisches auf.

Abb. 5.16: Zeitliche Entwicklung der Tropfenoberfläche verdampfender Salpetersäuretropfen in unterschiedlichen Volumenverhältnissen von konzentrierter Salpetersäure (69%) und Wasser.

Experimentbedingungen:

offener 58-kHz-Levigator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 19,5 °C und 24,5% RH.



Salzsäure $\text{HCl}(\text{aq})$: Als Salzsäure wird die wässrige Lösung von Chlorwasserstoff (Smp. -114 °C, Sdp. -85 °C) bezeichnet. In einem Liter Wasser lösen sich bei 0 °C und 1013 hPa 825 g Chlorwasserstoff [Römpf 1995] bei exothermer Lösungsenthalpie ($-74,8$ kJ/mol bei 25 °C [Lide 1998]). Eine bei 20 °C HCl-gesättigte Lösung enthält 40,4% (Massenanteile) Chlorwasserstoff. Derart

konzentrierte, an feuchter Raumlufte rauchende Salzsäure verdünnt sich bei Verdampfung zunächst aufgrund hoher Flüchtigkeit von Chlorwasserstoff. Bei Salzsäure handelt es sich um ein binäres Azeotrop (azeotroper Siedepunkt bei 20,17% gelöstem HCl mit einer Siedetemperatur von 110 °C [Römpp 1995]). Aus diesem Grund verdampft 20%ige Salzsäure mit fester Verdampfungskonstante (Abb. 5.17). Diese liegt mit $-2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 19,5 °C und 27% RH zwischen der von reinem Wasser ($-4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$) und konzentrierter Salpetersäure ($-1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$).

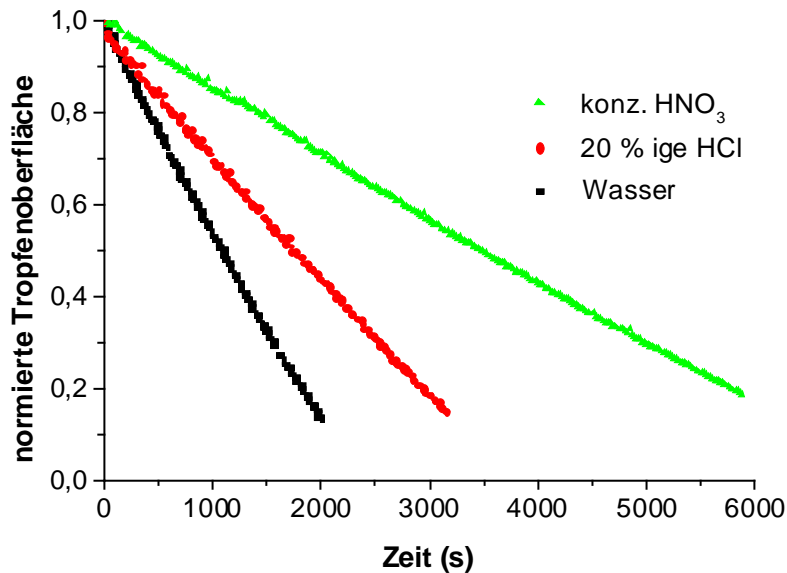


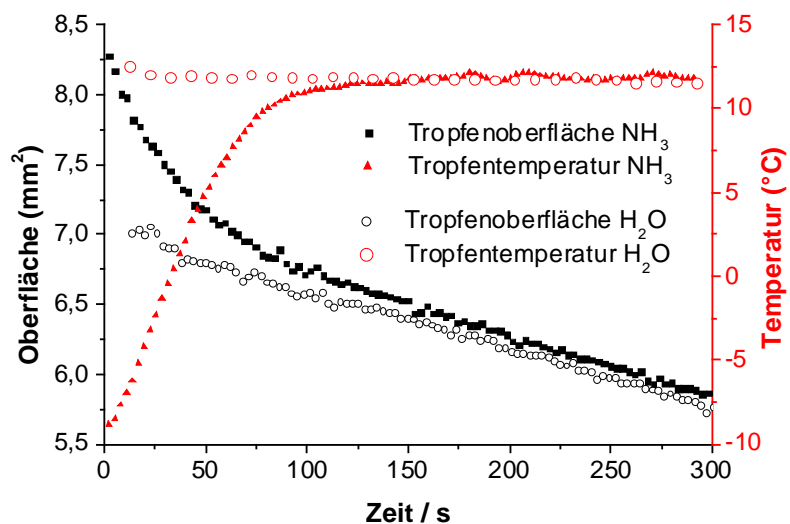
Abb. 5.17: Vergleich akustisch levitierter, verdampfender konzentrierter Salpetersäure-, 20%iger Salzsäure- und reiner Wassertropfen.
Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 19,5 °C und 27% RH.

Ammoniakwasser $\text{NH}_3(\text{aq})$: Ammoniak (Smp. -78 °C , Sdp. -33 °C) ist ein unter Normalbedingungen leicht flüchtiges, in Wasser und anderen Lösungsmitteln gut lösliches Gas. Unter Standardbedingungen (20 °C und 1013 hPa) sind maximal 520 g Ammoniakgas in einem Liter Wasser löslich. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur stark ab. Wässrige Lösungen des Ammoniaks werden als Ammoniakwasser bezeichnet, in dem sich zum Teil dissoziiertes Ammoniumhydroxid (NH_4OH) bildet [Römpp 1995].

Bei der Verdampfung levitierter Tropfen konzentrierten Ammoniakwassers in Raumlufte kommt es aufgrund der Flüchtigkeit von Ammoniak zunächst zu einer Entgasung der Lösung. Hierbei kühlt sich trotz exothermer Lösungsenthalpie von Ammoniak in Wasser ($-30,5 \text{ kJ/mol}$ [Lide 1998]) der Tropfen stark ab (Abb. 5.18). Nach kurzer Zeit bleibt ein reiner Wassertropfen zurück, der mit einer für Wasser charakteristischen Verdampfungskonstante und Temperatur verdampft.

Abb. 5.18: Zeitliche Entwicklung der Tropfenoberfläche und Tropfentemperatur eines verdampfenden Tropfens konzentrierten Ammoniakwassers im Vergleich zu einem Wassertropfen.

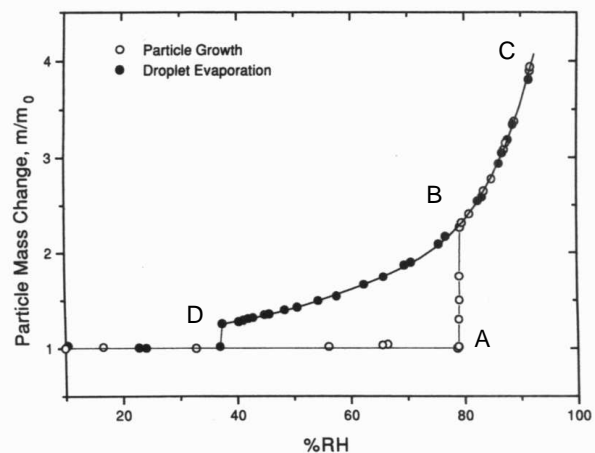
Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 20 °C und 37% RH.



5.5.2 Kristallisation aus gesättigten Aerosolsalzlösungen

Bei der Verdampfung von gesättigten Salzlösungen kann es zur Auskristallisation des Salzes kommen. Diese wird bei heterogener Kristallisation durch fremde Kristallisationskeime (z. B. Wandkontakt, partikuläre Verunreinigungen in der Lösung oder der umgebenden Gasatmosphäre) ausgelöst und setzt zumeist am Sättigungspunkt ein. Beim Fehlen heterogener Kristallisationskeime kann es zur Übersättigung der Lösung und zu spontaner Kristallisation durch homogene Keimbildung (Effloreszenz) kommen. Das Einsetzen der homogenen Kristallisation ist abhängig vom verwendeten Elektrolyten und von äußeren Parametern, insbesondere dem Wasserdampfdruck der umgebenden Gasatmosphäre (Abb. 5.19). Die homogene Kristallisation gehorcht denselben Gesetzmäßigkeiten wie die homogene Nukleation (Partikelbildung) aus der gesättigten bzw. übersättigten Gasphase. Diese ist in Abschnitt 6.2 ausführlicher dargestellt.

Abb. 5.19: Wachstum und Verdampfung eines Na_2SO_4 -Aerosolpartikels von einigen Mikrometern Durchmesser als Funktion der relativen Feuchte (RH) der umgebenden Gasatmosphäre bei 25 °C [Tang 1996]. Mit steigender relativer Feuchte (●) kommt es am Deliqueszenzpunkt (A) zur Verflüssigung des Salzkristalls und zur Bildung eines Tropfens gesättigter Salzlösung (B), der mit weiter steigender Feuchte durch Einkondensation von Wasser verdünnt wird (BC). Bei wieder abnehmender relativer Feuchte (○) schrumpft der Tropfen durch Verdampfung bis weit über den Deliqueszenzpunkt hinaus. Aus diesem metastabilen Zustand (BD) einer übersättigten Salzlösung fällt der Tropfen am Effloreszenzpunkt (D) durch abrupte, homogene Kristallisation und Verlust des restlichen Wassers in den thermodynamisch stabileren Zustand. Dieser Kreislauf kann von einem Aerosolpartikel beliebig oft durchlaufen werden.



Auch der umgekehrte Fall, die Verflüssigung (Deliqueszenz) eines festen Salzkristalls in feuchter Gasatmosphäre ist möglich. Es bildet sich am Deliqueszenzpunkt aus dem festen Salzkristall eine gesättigte Elektrolytlösung. Der Deliqueszenzpunkt hängt vom verwendeten Elektrolyten ab. Typische, experimentell bestimmte Werte für Deliqueszenz- und Effloreszenzpunkt verschiedener Elektrolyten sind in Tab. 5.4 aufgeführt. Theoretische Berechnungen des Deliqueszenzpunkts für reine wie für Mischsalzkristalle stimmen mit den experimentellen Werten sehr gut überein [Tang 1994]. Die experimentelle Bestimmung des Effloreszenzpunkts führt wegen kleinster Verunreinigung und dadurch bedingter heterogener Kristallisation zu einer starken Streuung der Ergebnisse [Ansari 1999].

Die Untersuchung von Verdampfung und Kristallisation akustisch levitierter Tropfen von Salzlösungen in einem offenem Levitator ist lediglich unter Einschränkungen möglich: Durch den offenen Aufbau kann zum einen die relative Feuchte der Umgebungsluft nicht definiert variiert, zum anderen die heterogene Kristallbildung insbesondere durch Eintrag partikulärer Keime aus der Umgebung nicht gänzlich unterbunden werden. Heterogene Kristallisationskeime können trotz vorheriger Filterung (Porengröße 0,2 μm) der gesättigten Ausgangslösungen nicht ausgeschlossen werden. Ein weiterer Schwachpunkt dieser Methode ist, dass es durch die mit der Verdampfung einhergehenden Änderung der Tropfengröße zur Veränderung der Resonanzbedingungen im akustischen Resonator kommt. Dieses kann u. U. zum spontanen Auftreten von selbstangeregten Tropfenschwingungen führen [Rüggeberg 1996]. Derartige Tropfenschwingungen können die Kristallisation beeinflussen.

Tab. 5.4: Zusammenstellung von Stoffparametern bei der Verdampfung und Kristallisation aus gesättigten Elektrolyttropfen.

Salz	Molmasse ^a (g/mol)	Löslichkeit ^a in Wasser bei 20 °C (g/L)	Lösungs- enthalpie ^b ΔH_{Lsg}^0 bei 25 °C (kJ/mol)	Deliqueszenz- punkt bei 20 °C (% RH)	Effloreszenz- punkt (% RH)
Natriumchlorid NaCl	58,44	358	3,9 4,2 ^c	75 ^e 75,4 ^f	45-48 ^g 35-45 ^h 37 ⁱ
Natriumsulfat Na₂SO₄	142,02	200	-2,5 ^c (78,7*)	84 ^e 83,8 ^f	-**
Natriumhydrogensulfat NaHSO₄	120,05	670*	-5,0 ^c	52 ^e	-**
Natriumnitrat NaNO₃	84,99	874	20,5	74 ^e 75,1 ^f	-**
Ammoniumchlorid NH₄Cl	53,49	372	14,8 15,1 ^c	80 ^e	-**
Ammoniumsulfat (NH₄)₂SO₄	132,14	754	8,8 9,9 ^d	80 ^e 80,5 ^f	37 ⁱ 32-39 ^k
Ammoniumhydrogensulfat NH₄HSO₄	115,11	-**	0,08 ^c	40 ^e	<2 ^h
Ammoniumnitrat NH₄NO₃	80,04	1920	25,7 25,9 ^c 26,4 ^d	62 ^e	30 ^l 25-32 ⁿ <2 ^h , 0 ^m

* Lösungsenthalpie für Na₂SO₄·10 H₂O

** nicht bekannt

*** Löslichkeit von NaHSO₄·H₂O

^a[Merck 2001]

^e[Pilinis 1995]

ⁱ[Braun 2001]

ⁿ[Tang 1996]

^b[Lide 1998]

^f[Tang 1994]

^j[Oatis 1998]

ⁿ[Lightstone 2000]

^c[Beggerow 1976]

^g[Tang 1997]

^k[Onasch 1999]

^d[Gerhartz 1985]^{bei 18 °C}

^h[Cziczko 2000]

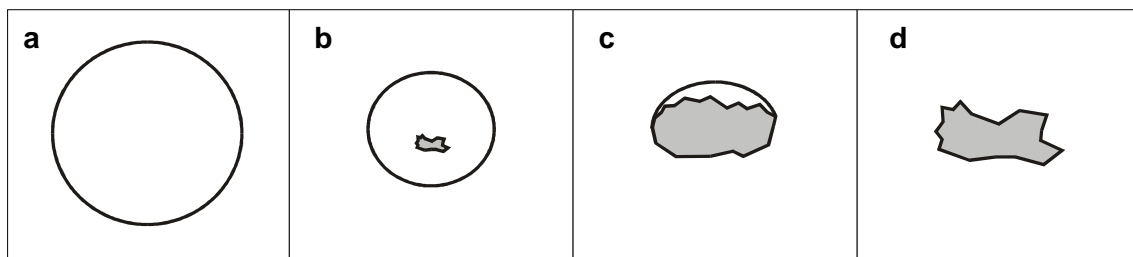
^l[Chan 1992]

Bei der Tropfenverdampfung und Kristallisation aus gesättigten Salzlösungen konnten vier verschiedene Mechanismen beobachtet werden (Abb. 5.20):

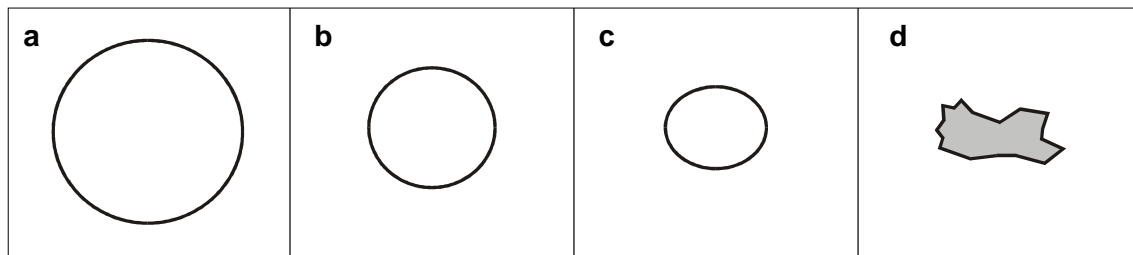
- (I) *Kristallbildung im Tropfeninneren einer gesättigten Salzlösung:* Es bildet sich zu einem frühen Zeitpunkt ein kleiner Kristall im Inneren des Tropfens einer gesättigten bzw. leicht übersättigten Salzlösung. Die Kristallisation dürfte vorwiegend auf heterogener Keimbildung durch Verunreinigung in der Salzlösung beruhen. Der Kristall wächst im Inneren des verdampfenden Tropfens, bis er an dessen Oberfläche stößt. Dabei ist Kantenbildung an der Oberfläche zu beobachten. Die gekrümmte Tropfenoberfläche der flüssigen Phase verschwindet zunehmend und es entsteht ein feuchter, zumeist abgeflachter Kristall, der langsam trocknet. Die Trocknung wird von einem Temperaturanstieg begleitet.
- (II) *Spontane Kristallisation aus Tropfen einer übersättigten Salzlösung:* Zunächst verdampft der Tropfen einer gesättigten Salzlösung. Dies führt zu einer Übersättigung der Lösung, die mit einem Anstieg der Tropfentemperatur und einer langsamen Abnahme der Verdampfungskonstante einhergeht. Aus der übersättigten Lösung kommt es zur spontanen Kristallisation, die je nach Lösungsenthalpie des Salzes ggf. von einem Absinken der Temperatur begleitet ist. Es kann dabei nicht zwischen heterogener und homogener Kristallisation unterschieden werden. Heterogene Kristallisation kann durch Eintrag eines Kristallisationskeims aus der umgebenden Luft ausgelöst werden. Nach Kristallisation trocknet der Partikel unter weiterer Deformation und einem weiteren Anstieg der Temperatur.

- (III) *Kristallisation auf der Tropfenoberfläche einer gesättigten Salzlösung:* An der Oberfläche des Tropfens einer gesättigten Salzlösung kann es aufgrund des Konzentrationsgefälles und unter Einwirkung von heterogenen Kristallisationskeimen aus der Umgebungsluft zu einer äußeren Kristallbildung kommen, die die ganze Tropfenoberfläche überziehen kann (*Shell-Kristallisation*). Unter weiterer Verdampfung und Deformation des Tropfens wächst diese äußere Kristallschicht. Letztlich fällt die Kristallisationshülle in sich zusammen und es bildet sich ein kompakter Kristall.
- (IV) *Übersättigung einer Salzlösung im Tropfen ohne Kristallisation:* Wenn keine heterogenen Kristallkeime vorliegen und keine homogene Kristallisation einsetzt, tritt eine Übersättigung der Lösung im Tropfen ohne Kristallbildung auf. Die homogene Kristallbildung ist kinetisch gehemmt, sofern die Tropfenverdampfung oberhalb des Effloreszenzpunkts stattfindet. Liegt die relative Feuchte des Umgebungsgases oberhalb des Deliqueszenzpunkts, ist die Kristallbildung darüberhinaus thermodynamisch unterbunden.

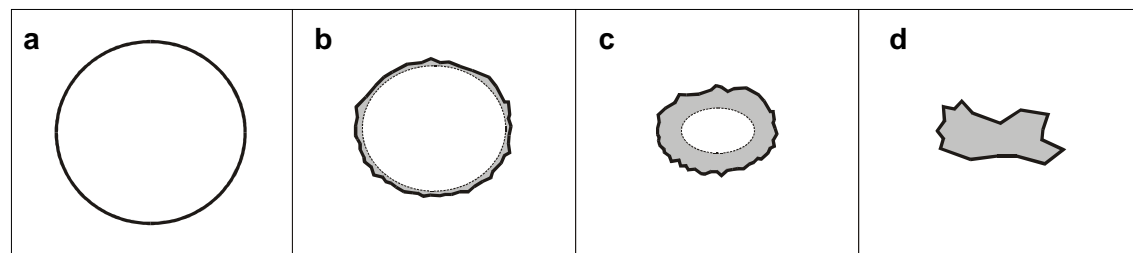
(I) Kristallbildung im Tropfeninneren einer gesättigten Salzlösung.



(II) Spontane Kristallbildung aus Tropfen einer übersättigten Salzlösung.



(III) Kristallisation auf der Tropfenoberfläche einer gesättigten Salzlösung.



(IV) Übersättigung der Salzlösung im Tropfen ohne Kristallisation.

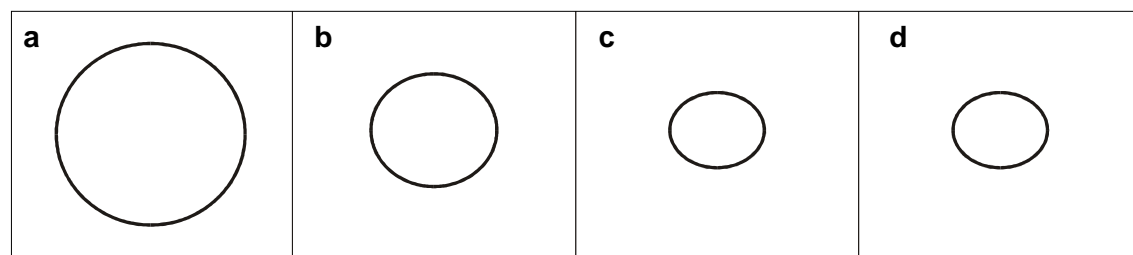


Abb. 5.20: Formen der Kristallbildung bei der Verdampfung akustisch levitierter Tropfen gesättigter Salzlösungen.

Das Auftreten der unterschiedlichen Kristallisationsmechanismen hängt neben den äußeren Parametern auch von den verwendeten Elektrolyten ab. Im Folgenden sollen die bei den verschiedenen Salzlösungen beobachteten Kristallisationsmechanismen dargestellt und erläutert werden.

Natriumchlorid NaCl: Natriumchlorid ($M = 58,45 \text{ g/mol}$) ist ein nicht hygroskopisches Salz, das unter Einschluss von Kristallwasser auskristallisiert. Die Siedetemperatur einer gesättigten Salzlösung liegt bei $107,7 \text{ °C}$. Ferner setzt Natriumchlorid den Erstarrungspunkt von Wasser stark herab (eutektischer Punkt bei $-21,3 \text{ °C}$) [Römpp 1995]. Bei der Auskristallisation von feinen NaCl-Aerosoltröpfchen wurde von Cziczó und Abbatt [Cziczó 2000] keine Hydratbildung beobachtet.

In Versuchen mit akustisch levitierten Tropfen gesättigter Natriumchloridlösung konnte nur innere Kristallisation beobachtet werden (Abb. 5.21). Dieses deutet auf heterogene Keime in der Salzlösung hin. Durch das gelöste Salz im Tropfen war die Verdampfung des Wassers gegenüber reinem Wasser ($K = -3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 50% RH) gehemmt. Die Verdampfungskonstante während der Kristallbildung im Tropfeninneren der gesättigten Salzlösung betrug bei einer relativen Feuchte der Umgebungsluft von 54% RH $-2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$, von 43% RH $-2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ und von 31% RH $-2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$.

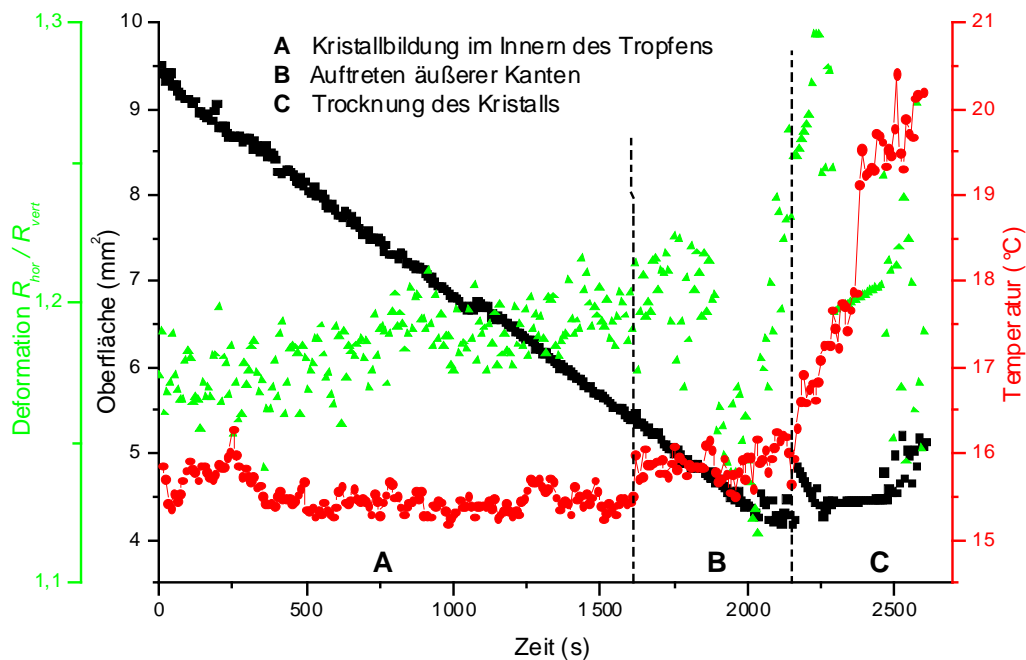


Abb. 5.21: Verdampfung und Kristallisation eines Tropfens gesättigter NaCl-Lösung. Die Kristallisation setzte im Inneren des Tropfen unmittelbar zu Experimentbeginn aus der gesättigten Lösung ein.

Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 19 °C und 43% RH.

Natriumsulfat Na_2SO_4 : Natriumsulfat ($M = 142,04 \text{ g/mol}$) löst sich in Wasser pH-neutral unter leichter Erwärmung (Hydrationswärme). Das kristallwasserhaltige Salz, Natriumsulfatdecahydrat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ (Glaubersalz), löst sich in Wasser dagegen unter starker Abkühlung. Bei Abkühlung gesättigter Na_2SO_4 -Lösungen tritt Übersättigung auf. Aus diesen kristallisiert unterhalb $32,4 \text{ °C}$ das Decahydrat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ aus, darüber wasserfreies Natriumsulfat. Bei $32,4 \text{ °C}$ erreicht der Wasserdampf-Partialdruck von Natriumsulfatdecahydrat den Wasserdampfdruck der gesättigten Salzlösung (Deliqueszenzpunkt). Oberhalb dieser Temperatur lösen sich Kristalle von Natriumsulfatdecahydrat im eigenen Kristallwasser unter Abscheidung von Na_2SO_4 [Römpp 1995].

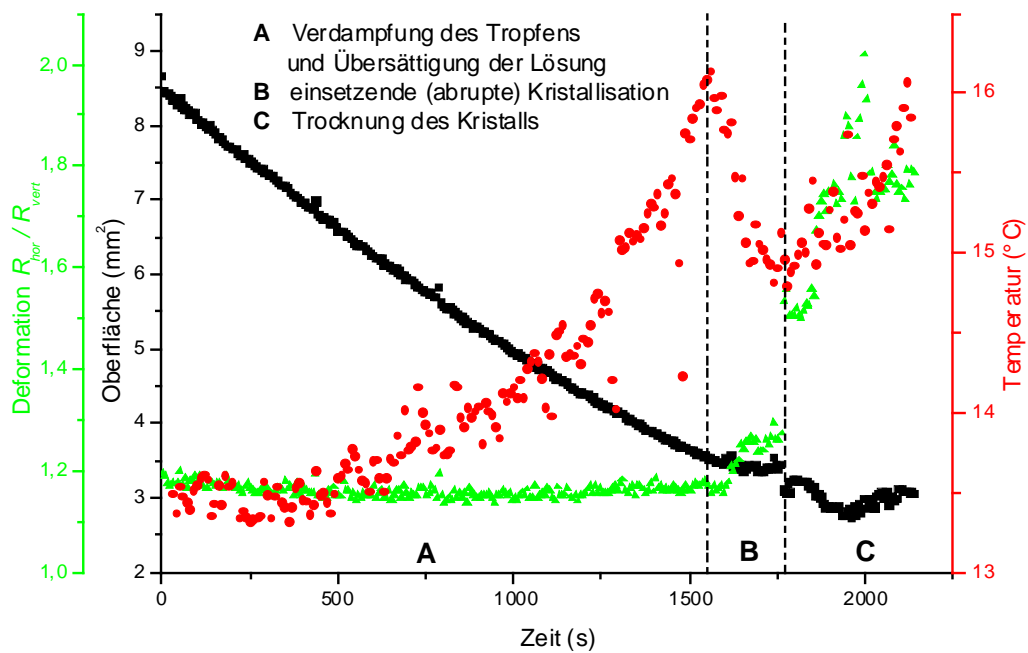


Abb. 5.22a: Verdampfung und Kristallisation eines Tropfens einer gesättigten Na_2SO_4 -Lösung. Spontane Kristallisation setzte nach ca. 1550 s aus der übersättigten Lösung ein.

Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 20 °C und 42% RH.

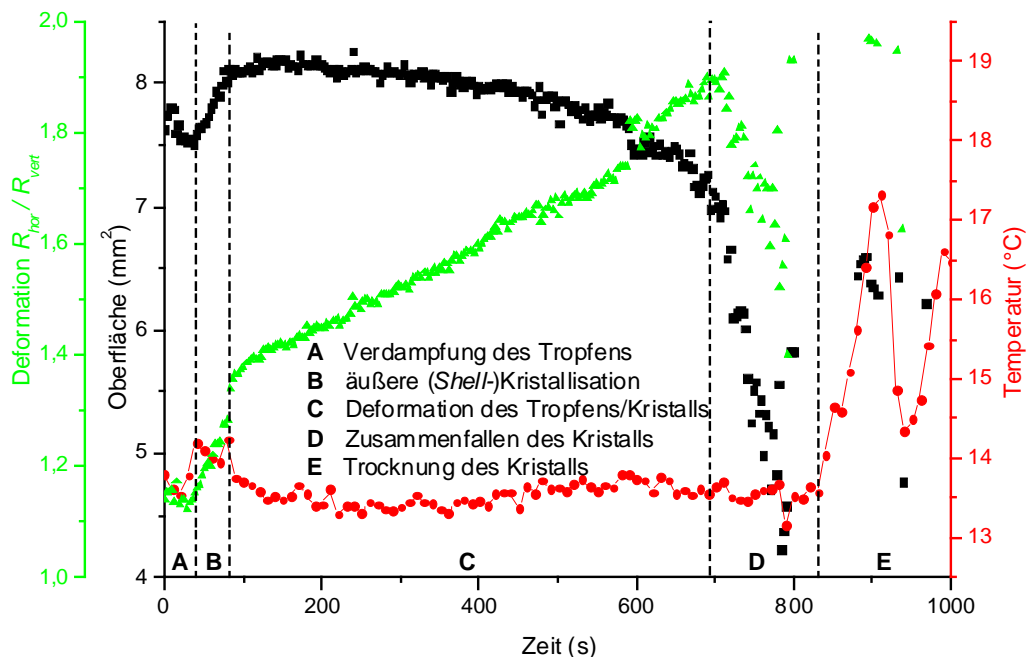


Abb. 5.22b: Verdampfung und Kristallisation eines Tropfens einer gesättigten Na_2SO_4 -Lösung. Im Gegensatz zu Abb. 5.22a trat *Shell*-Kristallisation an der Tropfenoberfläche nach ca. 40 s auf.

Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 20 °C und 41% RH.

Bei Verdampfungsexperimenten mit Tropfen einer gesättigten Natriumsulfatlösung wurde neben innerer Kristallisation, die auf heterogene Kristallisation zurückzuführen ist, spontane (Abb. 5.22a)

und äußere *Shell*-Kristallisation auf der Oberfläche (Abb. 5.22b) beobachtet. Dieses Experiment zeigt, dass bei annähernd gleichen äußeren Experimentbedingungen unterschiedliche Kristallisationsmechanismen im Tropfen einer gesättigten Salzlösung auftreten können. Der spontanen Kristallisation ging eine Übersättigung der Salzlösung im Tropfen vorher, die anhand einer abnehmenden Verdampfungskonstante und einer zunehmenden Tropfentemperatur beobachtet werden konnte. Die Kristallisation setzte abrupt ein. Es konnte nicht geklärt werden, ob es sich um heterogene oder homogene Kristallisation handelt, zumal keine Literaturwerte zur Effloreszenzfeuchte von Natriumsulfat bekannt sind (s. Tab. 5.4). Die äußere Kristallisation auf der Tropfenoberfläche der gesättigten Natriumsulfatlösung setzte bereits bei geringer Übersättigung ein. Sie war gekennzeichnet durch einen langsamen Anstieg der Deformation und nur eine geringe Abnahme der Tropfenoberfläche. Am Ende fiel der Hohlkristall in sich zusammen. Die Verdampfungskonstante bei Experimenten mit innerer oder spontaner Kristallisation lag bei Versuchsbeginn bei $-3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 52% RH und damit in der Größenordnung der Verdampfungskonstante von reinem Wasser. Allerdings war sie mit $-3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 33% RH nahezu unverändert.

Natriumhydrogensulfat NaHSO_4 : Natriumhydrogensulfat ($M = 120,05 \text{ g/mol}$) liegt zumeist als Monohydrat $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = 138,07 \text{ g/mol}$) in Form von farblosen, großen, in Wasser unter saurer Reaktion sehr leicht löslichen Kristallen vor [Römpf 1995].

Bei Verdampfungsexperimenten mit Tropfen gesättigter Natriumhydrogensulfatlösung fand ausschließlich spontane Kristallisation aus der übersättigten Lösung bei relativen Feuchten unterhalb des Deliqueszenzpunkts statt (Abb. 5.23). Die Kristallisation setzte bei einer Übersättigung von ca. 1,9 ein. Die Verdampfungskonstante liegt bei Versuchsbeginn zwischen $-3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 26% RH und $-1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 50% RH.

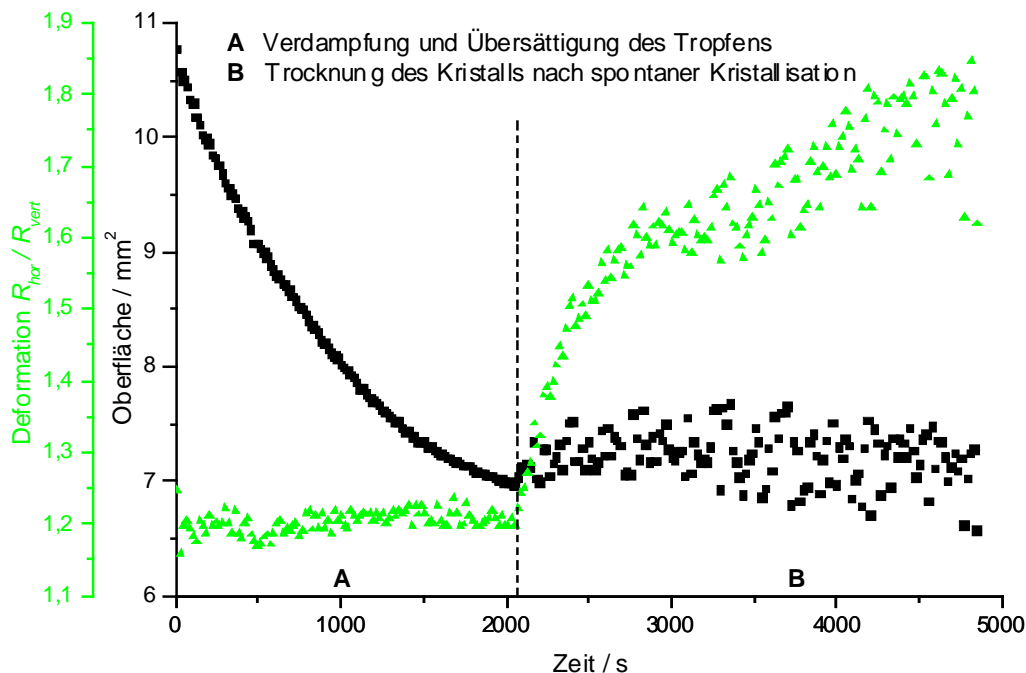


Abb. 5.23: Verdampfung und Kristallisation eines Tropfens einer gesättigten NaHSO_4 -Lösung. Spontane Kristallisation setzte nach ca. 2100 s ein.

Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 22 °C und 26% RH.

Natriumnitrat NaNO_3 : Natriumnitrat ist ein hygroskopisches Salz, das in Wasser unter starker Temperatursenkung sehr leicht löslich ist [Römpf 1995].

Bei Experimenten an verdampfenden, akustisch levitierten Tropfen gesättigter Natriumnitratlösung wurde nur Kristallisation im Tropfeninneren bei geringer Übersättigung beobachtet (Abb. 5.24). Diese ist - ähnlich wie beim Natriumchlorid - wahrscheinlich auf heterogene Kristallisationskeime im Tropfen zurückzuführen. Die Verdampfungskonstante bei Versuchsbeginn nahm mit abnehmender relativer Feuchte der umgebenden Luft ab und betrug bei 72% RH $-1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$, bei 53% RH $-1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ und bei 34% RH $-2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$.

Ammoniumchlorid NH_4Cl : Ammoniumchlorid ($M = 53,50 \text{ g/mol}$) ist schwach hygroskopisch [Gerhartz 1985] und in Wasser unter starker Abkühlung löslich. Die wässrige Ammoniumchloridlösung reagiert bei Raumtemperatur infolge Hydrolyse schwach sauer [Römpf 1995].

Bei der Verdampfung akustisch levitierter Tropfen einer gesättigten Ammoniumchloridlösung wurde ausschließlich äußere *Shell*-Kristallisation auf der Tropfenoberfläche bei geringer Übersättigung der Lösung und relativen Feuchten der Umgebungsluft von 30-60% RH beobachtet (Abb. 5.25). Damit lagen die Versuchsbedingungen weit unterhalb der Deliqueszenzfeuchte. Der starke Diffusionsgradient für Wasser an der Tropfenoberfläche und die stark endotherme Lösungsenthalpie von Ammoniumchlorid (s. Tab. 5.4) scheinen die Kristallisation an der Tropfenoberfläche zu begünstigen. Die Verdampfungskonstante von Tropfen gesättigter Ammoniumchloridlösung lag vor einsetzender Kristallisation zwischen $-2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 56% RH und $-2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 30% RH.

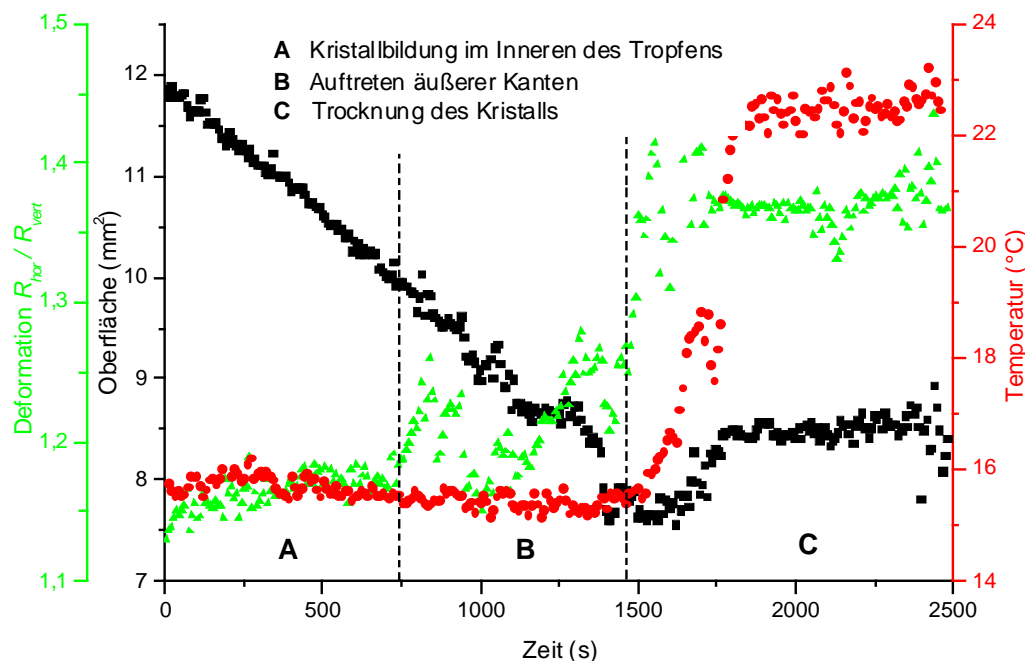


Abb. 5.24: Verdampfung und Kristallisation eines Tropfens einer gesättigten NaNO_3 -Lösung. Kristallbildung trat direkt zu Experimentbeginn im Tropfeninneren der gesättigten NaNO_3 -Lösung auf.

Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 19 °C und 42% RH.

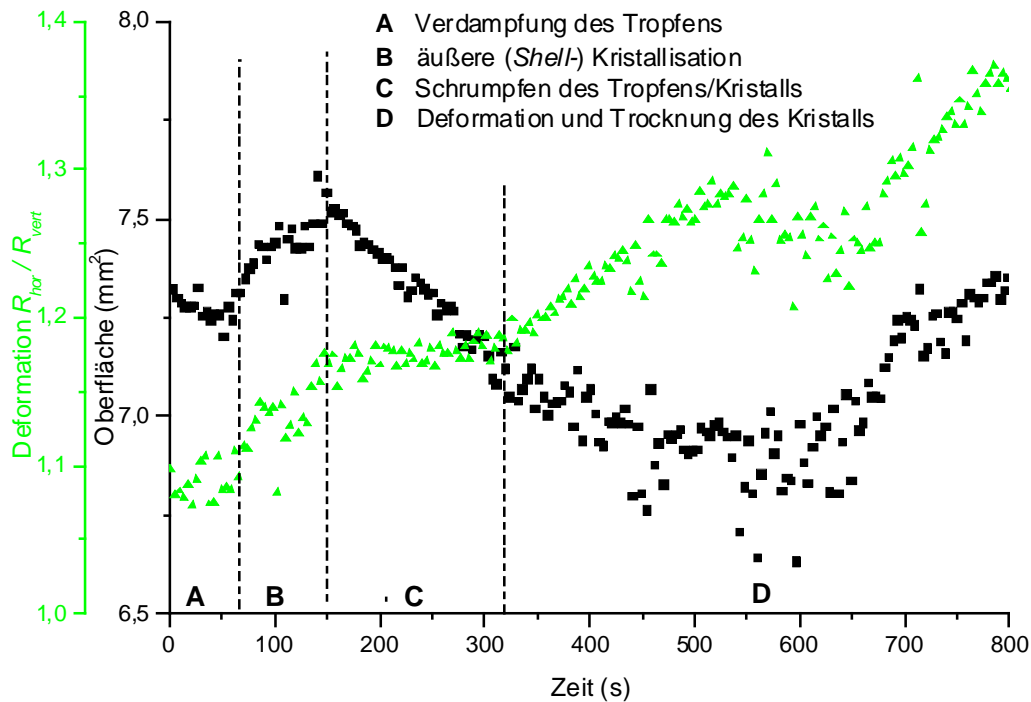


Abb. 5.25: Verdampfung und Kristallisation eines Tropfens einer gesättigten NH_4Cl -Lösung. *Shell*-Kristallisation an der Tropfenoberfläche trat nach ca. 70 s auf.

Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 20 °C und 56% RH.

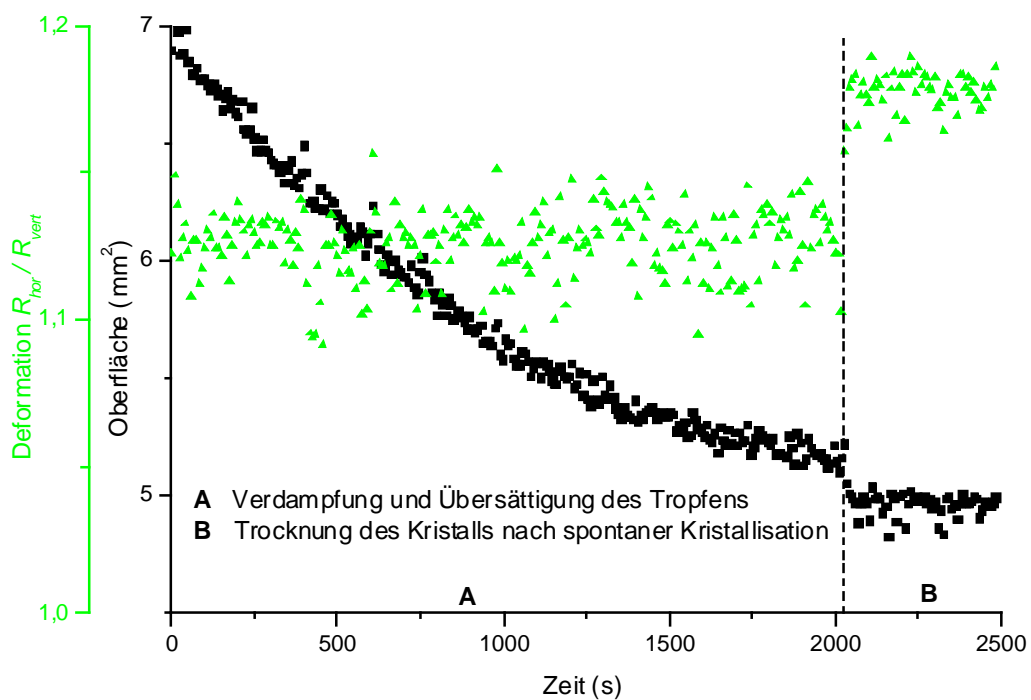


Abb. 5.26a: Verdampfung und Kristallisation eines Tropfens einer gesättigten $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung. Spontane Kristallisation trat nach ca. 2050 s aus der übersättigten Lösung ein.

Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 20 °C und 68% RH.

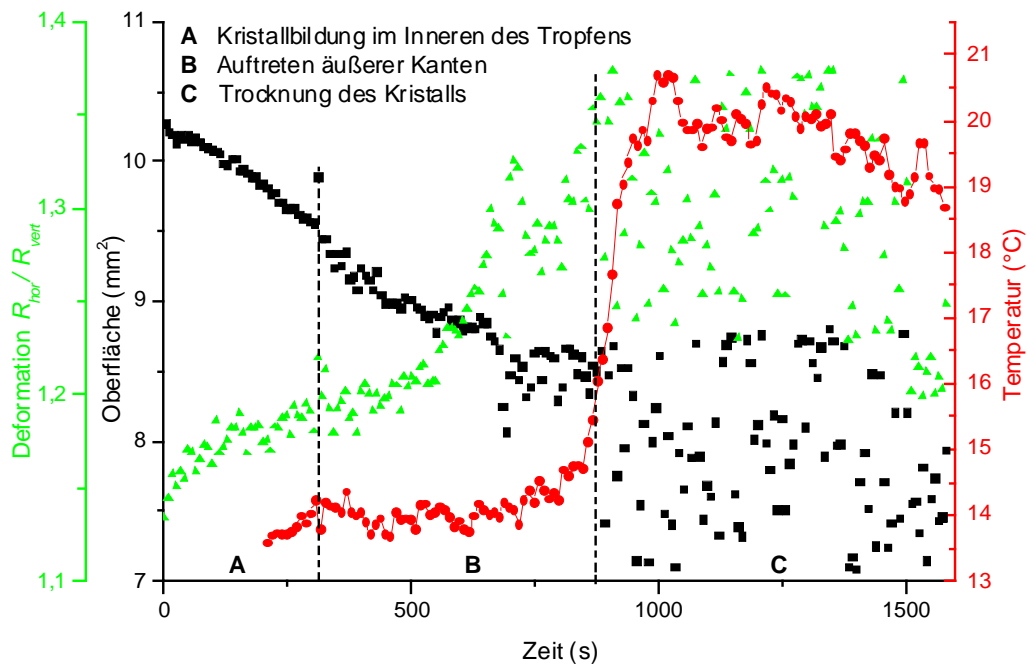


Abb. 5.26b: Verdampfung und Kristallisation eines Tropfens einer gesättigten $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung. Die Kristallisation setzte im Inneren des Tropfen unmittelbar zu Experimentbeginn aus der gesättigten Lösung ein.

Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 20 °C und 39% RH.

Ammoniumsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: Ammoniumsulfat ($M = 132,14$ g/mol) bildet keine Hydrate [Gerhartz 1985], ist nicht hygroskopisch und in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung reagiert annähernd neutral. Bei höheren Temperaturen wandelt sich festes Ammoniumsulfat unter Abgabe von Ammoniak in Ammoniumhydrogensulfat um [Römpp 1995].

Bei Verdampfungsexperimenten mit akustisch levitierten Tropfen einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung wurde sowohl spontane (Abb. 5.26a) als auch innere Kristallisation (Abb. 5.26b) beobachtet. Die spontane Kristallisation trat bei einer Übersättigung von ca. 1,6 ein. Die anfängliche Verdampfungskonstante betrug $-1,5 \cdot 10^{-3}$ mm²/s bei 68% RH, $-1,8 \cdot 10^{-3}$ mm²/s bei 55% RH und $-2,6 \cdot 10^{-3}$ mm²/s bei 30% RH.

Ammoniumhydrogensulfat NH_4HSO_4 : Ammoniumhydrogensulfat ($M = 115,11$ g/mol) ist hygroskopisch und in Wasser leicht löslich. Kristallines Ammoniumhydrogensulfat schmilzt bei 146,9 °C [Merck 2001].

Bei der Verdampfung von Aerosoltröpfchen gesättigter Ammoniumhydrogensulfatlösung mit einigen Mikrometern Durchmesser tritt in Abwesenheit von heterogenen Kristallisationskeimen keine Kristallisation bis hinunter zu einer relativen Feuchte von 2% auf. Vielmehr kommt es zur Ausprägung einer anhydrierten flüssigen Phase von Ammoniumhydrogensulfat [Cziczo 2000].

Oberhalb des sehr niedrigen Deliqueszenzpunkts bei 40% RH (s. Tab. 5.4) fand bei der Verdampfung akustisch levitierter Tropfen einer gesättigten Ammoniumhydrogensulfatlösung keine Kristallisation statt (Abb. 5.27a). Bei relativen Feuchten unterhalb des Deliqueszenzpunkts kam es zur spontanen Kristallisation aus der übersättigten Salzlösung (Abb. 5.27b). Dabei betrug die Übersättigung ca. 1,8, die anfängliche Verdampfungskonstante $-2,3 \cdot 10^{-3}$ mm²/s bei einer Luftfeuchtigkeit von 25% RH.

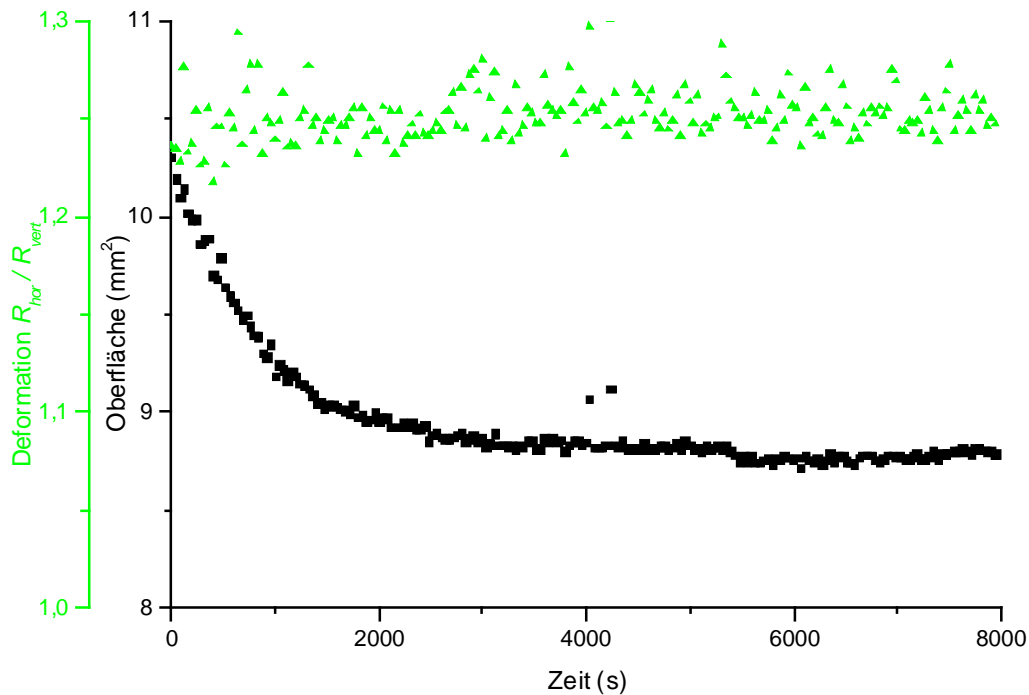


Abb. 5.27a: Verdampfung eines Tropfens einer gesättigten NH_4HSO_4 -Lösung ohne Kristallisation.
Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 20 °C und 41% RH.

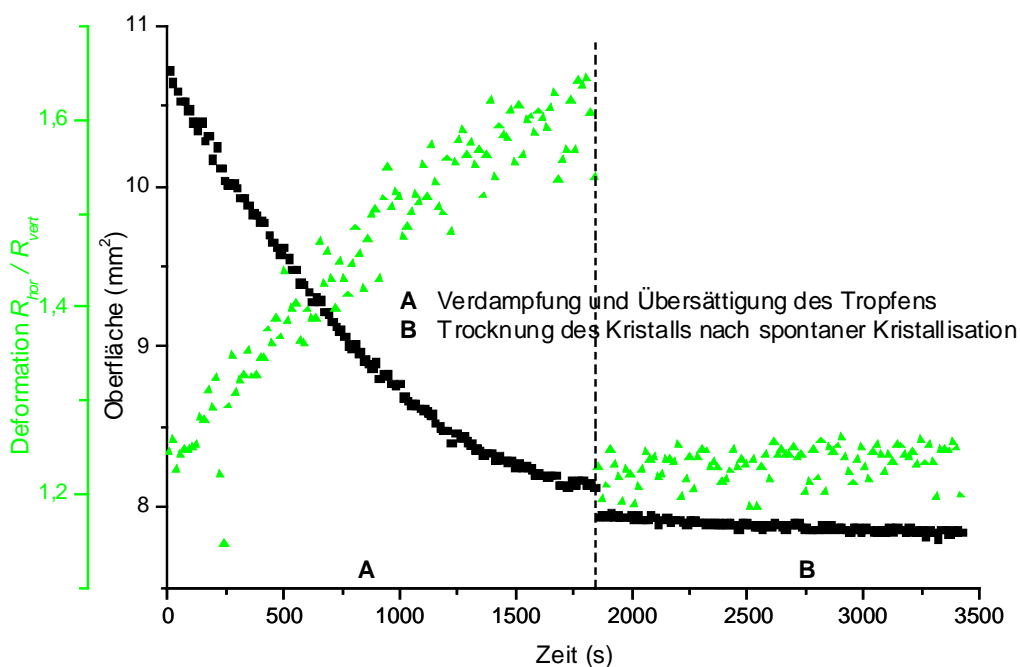


Abb. 5.27b: Verdampfung und Kristallisation eines Tropfens einer gesättigten NH_4HSO_4 -Lösung. Spontane Kristallisation setzte nach ca. 1850 s ein.
Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 22 °C und 25% RH.

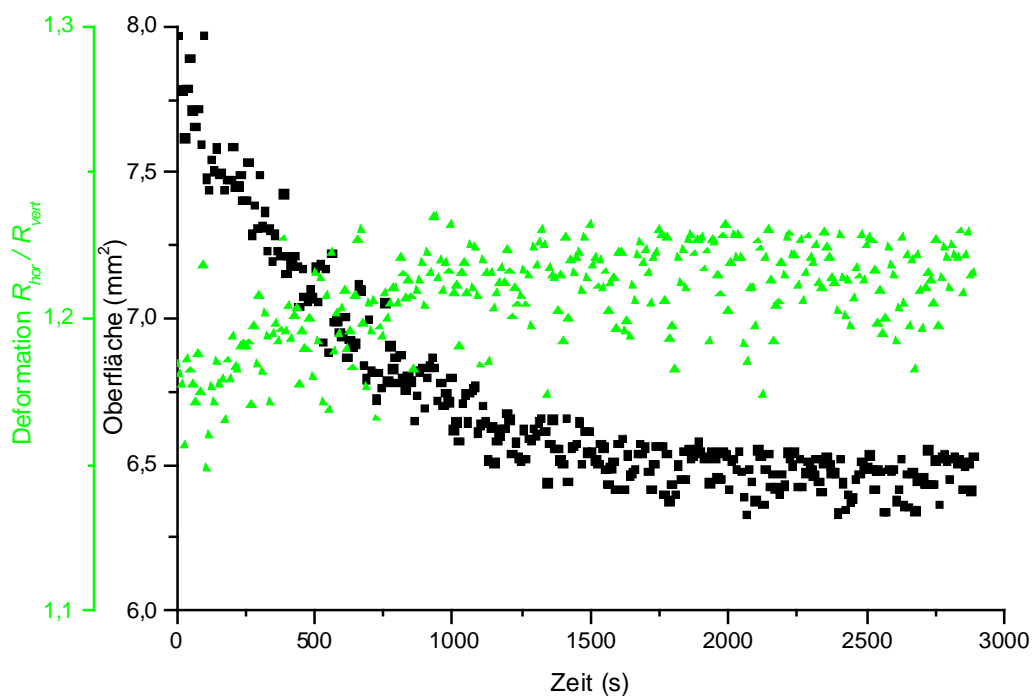


Abb. 5.28a: Verdampfung eines Tropfens einer gesättigten NH_4NO_3 -Lösung ohne Kristallisation.
Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitor, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 20 °C und 52% RH.

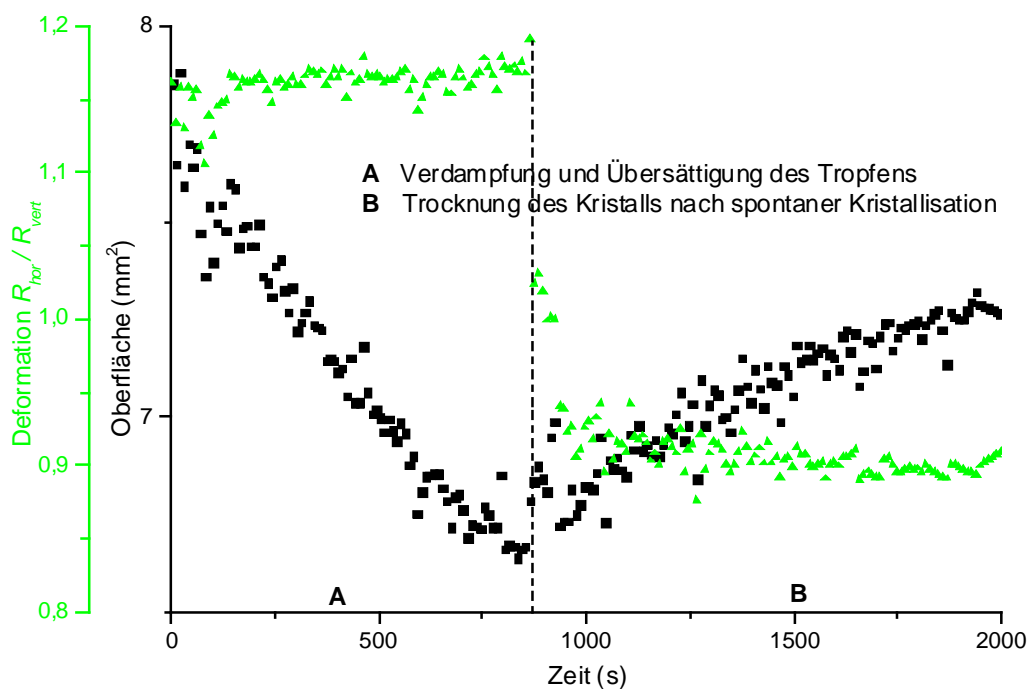


Abb. 5.28b: Verdampfung und Kristallisation eines Tropfens einer gesättigten NH_4NO_3 -Lösung. Spontane Kristallisation trat nach ca. 870 s ein.
Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitor, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 20 °C und 51% RH.

Ammoniumnitrat NH_4NO_3 : Feste Ammoniumnitratkristalle ($M = 80,05 \text{ g/mol}$) treten temperaturabhängig in fünf verschiedenen Modifikationen auf. Das Salz ist hygroskopisch und zerfließt an feuchter Luft. Ammoniumnitrat lässt sich thermisch zersetzen [Römpf 1995]:



Aufgrund dieser Zersetzung besitzt Ammoniumnitrat einen relativ hohen Dampfdruck als Funktion der Umgebungstemperatur und der relativen Feuchte. Mit zunehmender Feuchte sinkt der Dampfdruck von Ammoniak und Salpetersäure. In der Literatur sind keine systematischen Angaben zum Dampfdruck über übersättigten Lösungen von Ammoniumnitrat verfügbar [Lightstone 2000, Stelson 1982].

Bei Verdampfungsexperimenten von Aerosoltröpfchen gesättigter Ammoniumnitratlösungen tritt bei hochreinem, aus Methanol kristallisiertem Ammoniumnitrat keine Effloreszenz bis hinunter zu relativen Feuchten von 0-2% auf. Ähnlich wie bei Ammoniumhydrogensulfat kommt es hier zu einer Ausprägung einer anhydrierten flüssigen Ammoniumnitratphase, die nicht auskristallisiert. Bei geringen Verunreinigungen kommt es zur (heterogenen) Auskristallisation bei relativen Feuchten zwischen 25-32%, abhängig von Tropfengröße [Lightstone 2000, Czicz 2000].

Bei Verdampfungsexperimenten mit akustisch levitierten Tropfen gesättigter Ammoniumnitratlösung bei relativen Feuchten unterhalb des Deliqueszenzpunkts kam es entweder zu keiner (Abb. 5.28a) oder zu spontaner Kristallisation (Abb. 5.28b) aus übersättigten Lösungen (Übersättigungsfaktor ca. 1,3). Die Verdampfungskonstante von Tropfen gesättigter Ammoniumnitratlösung betrug $-1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ bei einer relativen Feuchte von 51% RH.

Die Experimente mit akustisch levitierten, verdampfenden Tropfen gesättigter Salzlösungen belegen, dass die Kristallbildung stark durch heterogene Keimbildung beeinflussbar ist. Neben der Schwierigkeit, aus derartigen Experimenten exakte Effloreszenzpunkte zu bestimmen, sind in der Literatur erste Untersuchungen zur gezielten Stimulierung der Effloreszenz durch heterogene Keime ($CaCO_3$ und $BaSO_4$) an einzelnen, elektrodynamisch gefangenen Aerosoltröpfchen [Oatis 1998, Onasch 2000] beschrieben. Für weiterführende Untersuchungen an akustisch levitierten Tropfen ist ein geschlossener Versuchsaufbau unabdingbar, der heterogene Kristallbildung unterbindet und eine gezielte Einstellung der äußeren Parameter (Temperatur und relative Feuchte des Umgebungsgases) ermöglicht. Eine solche geschlossene Messzelle befindet sich im Aufbau und wird in Abschnitt 6.2 vorgestellt. Experimente zur Tropfenverdampfung in der Messzelle wurden allerdings nicht mehr durchgeführt.

Ein geschlossener Experimentaufbau mit einstellbarem Wasserdampfdruck der Umgebung ist ferner für die Bestimmung der Verdampfungskonstanten als Funktion der Feuchte unablässlich. In den dargestellten Experimenten liegen die Verdampfungskonstanten der gesättigten Elektrolytlösungen unterhalb der von reinem Wasser unter gleichen Bedingungen (Abb. 5.9a). Sie nehmen mit steigender Feuchte der Umgebungsluft zur spezifischen Deliqueszenzfeuchte des Salzes ab.

Wie die dargestellten Ergebnisse belegen, hängt der Kristallisationsmechanismus bei der Tropfenverdampfung gesättigter bzw. übersättigter Salzlösungen vom Elektrolyten und den äußeren Bedingungen ab. Es zeigt sich, dass Effloreszenzprozesse verschiedenartig ablaufen und nicht unbedingt eine Umkehrung der Deliqueszenz darstellen. Letzteres wurde in Effloreszenzexperimenten an Aerosoltröpfchen untersucht: Aufgrund relativ langsamer Kristallisationsbildung am Effloreszenzpunkt wird neben der abrupten Auskristallisation eine zunächst äußere *Shell*-Kristallisation an der Tropfenoberfläche mit anschließender Kollabierung [Braun 2001] in Erwägung gezogen.

5.6 Verdampfungshemmung durch Tensid-Monolayer

Die Verdampfung von Lösungsmitteln kann durch gezielte Oberflächenbeschichtung gehemmt und gesteuert werden. Merkliche Verdampfungshemmung wird bereits durch den Auftrag monomolekularer Schichten, sogenannten Monolayern, auf der Tropfenoberfläche, der Grenzfläche

zwischen flüssiger und gasförmiger Phase, erzielt. Bildung und Eigenschaften von Monolayern werden i. a. mit Hilfe einer Filmwaage nach *Langmuir* [Langmuir 1917] untersucht. Die Möglichkeit, auf akustisch levitierten Tropfen Monolayer zu generieren, wurde von *Frost et al.* [Frost 1994] beschrieben.

Tenside (*tensio* (lat.) Spannung) sind grenzflächenaktive, amphiphile Verbindungen, die mindestens eine hydrophile und eine hydrophobe funktionelle Gruppe im Molekülaufbau aufweisen [Römpf 1995]. Der hydrophobe Teil besteht gewöhnlich aus einer oder mehreren Kohlenwasserstoffketten, während der hydrophile Teil aus einer polaren funktionellen Gruppe besteht. In wässriger Lösung resultieren aus den Eigenschaften der hydrophilen und hydrophoben Molekülgruppen und abhängig von der Konzentration verschiedene Aggregationsformen: Tenside können einerseits molekular gelöst sein, andererseits ist die Bildung von sogenannten Mizellen (gelöste Aggregate aus mehreren Tensidmolekülen) oder Oberflächenfilmen möglich. Bei der Ausbildung von Tensidfilmen auf Wasseroberflächen ist die hydrophile Gruppe dem Wasser, die hydrophobe Gruppe der angrenzenden (gasförmigen) Phase zugewandt. Der Auftrag monomolekularer Schichten auf einer Grenzschicht kann durch Spreitung erfolgen, d. h. der spontanen Ausbreitung auf der Grenzschicht und Ausbildung eines Monolayers durch die amphiphile Substanz ohne Auflösung im Wasser. Triebkraft für derartige Spreitung sind Wechselwirkungen zwischen den polaren Gruppen des Tensids und den Wassermolekülen.

Wichtige physikalische Parameter bei der Beschreibung von Monolayern sind der Filmdruck $\Pi = \sigma_0 - \sigma_M$ als Differenz der Oberflächenspannungen der reinen (σ_0) und filmbedeckten (σ_M) Flüssigkeit, die pro Molekül zur Verfügung stehende Fläche A und der Verdunstungs- bzw. Permeationswiderstand (*permeare* (lat.) durchdringen) des Monolayers r_M . Anhand von Π - A -Isothermen lassen sich einzelne Zustände und Phasenübergänge im Monolayer vereinfacht charakterisieren [Dörfler 2001]. Bei sehr geringen Filmdichten und vernachlässigbaren Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Tensidmolekülen lassen sich Monolayer als zweidimensionale Gase auffassen, deren Moleküle sich frei auf der Oberfläche der Subphase (z. B. Wasser) bewegen können. Für diese zweidimensionalen Gase gilt eine dem allgemeinen Gasgesetzes analoge Zustandsgleichung:

$$\Pi A = k \cdot T \quad (5.7)$$

mit der *Boltzmann*-konstanten k und der Temperatur T . Die hydrophoben Molekülteile sind parallel zur Grenzfläche orientiert und können ungehindert um die im Wasser solvatisierten hydrophilen Gruppen rotieren. Bei Kompression des Films erfolgt, ggf nach Durchlaufen verschiedener Zwischen- und Zweiphasenzustände (gasförmig/flüssig-expandiert, flüssig-expandiert und flüssig-expandiert/flüssig-kondensiert), in denen sich die Moleküle schon teilweise in Aggregaten an der Oberfläche zusammenfinden und aufrichten, in einem Phasenübergang der Wechsel in den flüssig-kondensierten Zustand. In diesem Zustand sind die hydrophoben Ketten weitestgehend senkrecht zur Grenzfläche orientiert. Bei weiterer Kompression geht der Monolayer in den fest-kondensierten Zustand über.

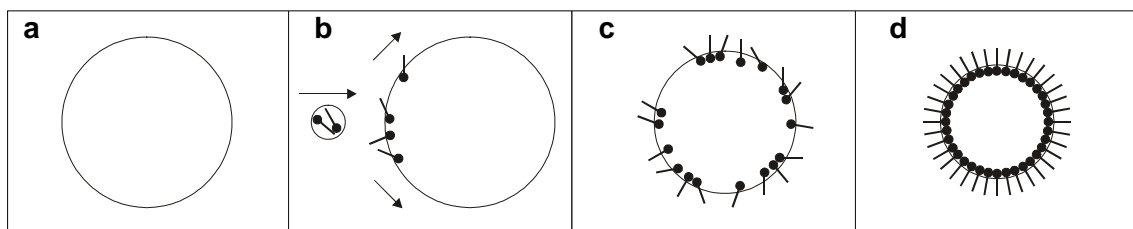


Abb. 5.29: Ausbildung eines Tensidmonolayers auf der Tropfenoberfläche eines verdampfenden, akustisch levitierten Wassertropfens. Auf den reinen Wassertropfen (a) wird mit Hilfe eines Mikrodispensers das in Hexan gelöste Tensid aufgetragen, welches auf der Oberfläche spreitet (b). Die zunächst unregelmäßig auf der Tropfenoberfläche verteilten Tensid-Moleküle rücken auf der durch die Verdampfung schrumpfenden Tropfenoberfläche näher zusammen (c) und bilden letztlich einen kondensierten Monolayer auf der Tropfenoberfläche (d), der eine weitere Verdampfung des Wassertropfens stark hemmt.

Mit dem Permeationswiderstand eines Tensidfilms kann die Reduzierung des Stoffdurchgangs an der Wasseroberfläche quantifiziert werden. Erstmals nachgewiesen wurde dieser Effekt durch *Rideal* [Rideal 1925]. Der Permeationswiderstand, der sich als relative Größe aus dem Vergleich von Verdampfungsraten monolayerfreier und monolayerbedeckter Wasserflächen ergibt, ist eine Eigenschaft, die neben der chemischen Zusammensetzung des Monolayers von dessen Zustand, der Temperatur und den Wechselwirkungen zwischen Monolayer und Subphase abhängt. Der Stofftransport an der Grenzfläche lässt sich - analog zum *Ohmschen-Gesetz* - mit Hilfe der Verdampfungsrate G (Massentransport pro Flächeneinheit S), dem Konzentrationsgefälle Δc an der Grenzschicht und dem Verdunstungswiderstand r formulieren:

$$G = -\frac{1}{S} \left(\frac{dm}{dt} \right) = \frac{\Delta c}{r}. \quad (5.8)$$

Der Verdunstungswiderstand setzt sich dabei aus einem monolayerabhängigen und einem monolayerunabhängigen Anteil zusammen. Letzterer wird durch die Subphase und die angrenzende Luftschicht bestimmt. Dem monolayerabhängigen Anteil des Permeationswiderstands liegen verschiedene Mechanismen zugrunde. Dabei werden Diffusion, Energiebarriere, Dichtefluktationen und Löcher sowie Konvektionshemmung aufgrund der Monolayerschicht berücksichtigt [Barnes 1986].

Bei akustisch levitierten Wassertropfen kann die Oberflächenkontraktion während des Verdampfungsprozesses zur Kompression eines Monolayers ausgenutzt werden (Abb. 5.29). Der Monolayer kann berührungslos und in der Menge wohldefiniert durch Mikrodispenser aufgetragen werden. Bei verdunstungshemmenden Tensid-Monolayern kann der Phasenübergang vom gasförmigen zum flüssig-kondensierten Zustand des Monolayers anhand der Änderung in der Verdampfungsrate beobachtet werden. Wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, ist die Tropfenverdampfung durch die Verdampfungskonstante $K = -dS/dt$, der linearen Abnahme der Tropfenoberfläche S mit der Zeit t charakterisiert. Damit ergibt sich mit dem Tropfenradius R und der Flüssigkeitsdichte ρ für die Verdampfungsrate in Gleichung (5.8):

$$G = -\frac{1}{S} \left(\frac{dm}{dt} \right) = -\frac{1}{S} \left(\frac{4\pi\rho}{3} \cdot \frac{1}{2} R \frac{dS}{dt} \right) = \frac{2\pi\rho RK}{3S}. \quad (5.9)$$

Der relative Permeationswiderstand r_M des Monolayers, der aus dem Vergleich der Verdampfungsraten monolayerfreier (G_W) und monolayerbedeckter (G_M) Wasserflächen resultiert, ergibt sich damit aus den Gleichungen (5.8) und (5.9) zu:

$$r_M = \Delta c \left[\frac{1}{G_M} - \frac{1}{G_W} \right]. \quad (5.10)$$

In der vorliegenden Arbeit sind Experimente zur Monolayerbildung auf akustisch levitierten Tropfen mit 1-Octadecanol²⁴ ($M = 270,50$ g/mol), Stearinsäure²³ ($M = 284,48$ g/mol), Stearylamin²⁵ ($M = 269,51$ g/mol) und Polyisopren mit einer Trimethylammonium-Kopfgruppe²⁶ ($M \approx 34000$ g/mol) beschrieben. 1-Octadecanol und Stearinsäure zählen zu den am besten charakterisierten grenzflächenaktiven Substanzen [Mingotaud 1993, Stosch 2000a und b]. Bei der Kompression ihrer Monolayer kommt es zu ausgeprägten Phasenübergängen vom gasförmigen in den flüssig-kondensierten und vom flüssig-kondensierten in den fest-kondensierten Zustand. Zudem zeichnen sich 1-Octadecanol-Monolayer durch hohe Permeationswiderstände an der Grenzschicht Wasser/Luft aus. Bei der Kompression von Stearylamin-Monolayern hingegen kommt es zu einem kontinuierlichen Übergang zwischen verschiedenen Filmzuständen [Stosch 2000a]. 1-Octadecanol,

²⁴ zur Verfügung gestellt von Prof. G. T. Barnes, University of Queensland, Brisbane, Australien

²⁵ $\geq 99\%$, FLUKA Feinchemikalien GmbH, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Wunstorfer Str. 40, D-30926 Seelze <http://www.sigma-aldrich.com>, umkristallisiert aus Aceton

²⁶ zur Verfügung gestellt von W. A. Goedel, Universität Ulm, Abteilung Organische Chemie III, Albert-Einstein-Allee 11, D-89069 Ulm

Stearinsäure und Stearylamin wurden in n-Hexan bzw. in einer Mischung aus n-Hexan und Ethanol im Volumenverhältnis 9:1 gelöst. Die Polyisoprenverbindung wurde in Chloroform gelöst.

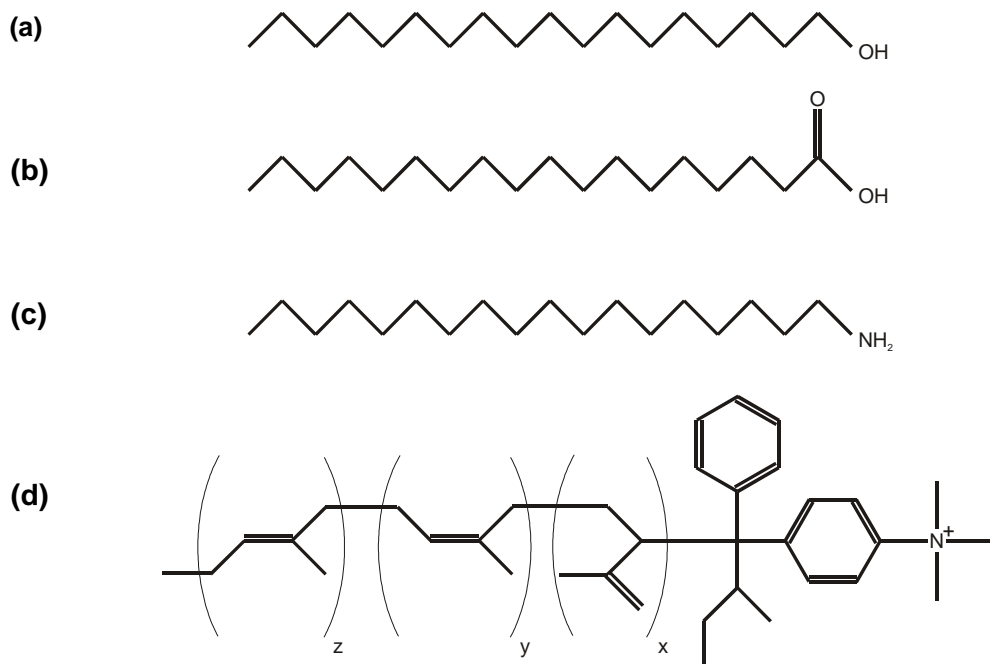


Abb. 5.30: Strukturformeln der verwendeten Tenside: **(a)** 1-Octadecanol, **(b)** Stearinsäure, **(c)** Stearylamin, **(d)** Polyisopren mit einer Trimethylammonium-Kopfgruppe.

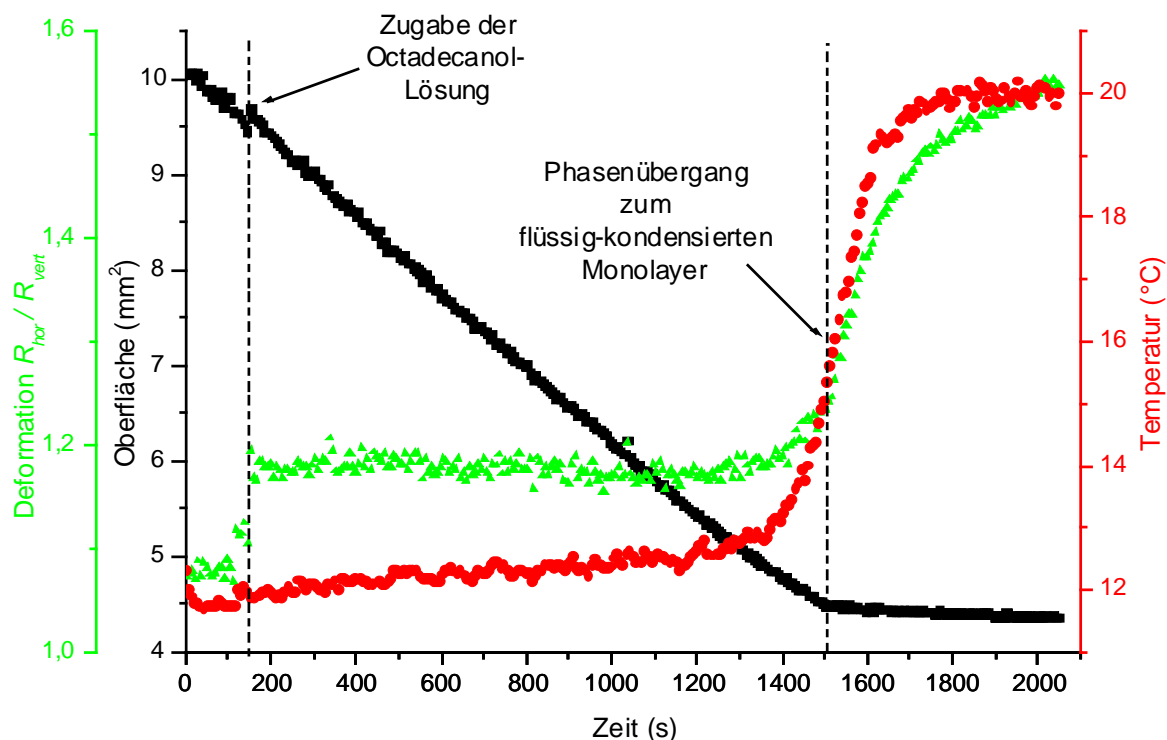


Abb. 5.31: Erzeugung und Phasenübergang eines 1-Octadecanol-Monolayers auf einem verdunstenden, akustisch levitierten Wassertropfen.

Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 20 °C und 36% RH, Anfangsvolumen des Tropfens: 3,0 mL dest. Wasser, Zugabe von ca. 65 nL Octadecanol in Hexan (0,143 g/L) nach 150 s.

Im Experiment wurden die Tensidlösungen mit Hilfe der Mikrodispenser berührungslos den akustisch levitierten Wassertropfen zugefügt. Tropfengröße und Tropfentemperatur wurden während der Experimente erfasst. Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.31 bis 5.34 dargestellt.

Bei Zugabe der Tensidlösung sinkt die Oberflächenspannung des levitierten Wassertropfens, wodurch dieser aufgrund der auf ihn wirkenden Levitationskräfte stärker deformiert wird. Die Tropfentemperatur nimmt kurzzeitig durch das weitgehend hydrophobe und schnell auf der Tropfenoberfläche verdampfende Lösungsmittel (Hexan, Hexan/Ethanol bzw. Chloroform) ab, während die Oberfläche aufgrund der Volumenzunahme des Tropfens durch die Zugabe der Tensidlösung ansteigt. Nach der Zugabe des Tensids verdampft der beschichtete Wassertropfen zunächst unbeeinflusst weiter. Während der Verdampfung nimmt die Tropfenoberfläche linear mit der Zeit ab und komprimiert den Monolayer an der Grenzschicht. Bei ausreichender Kompression ist der einsetzende Phasenübergang vom gasförmigen in den flüssig-kondensierten Zustand des Monolayers mit einem drastischen Anstieg der Deformation und der Tropfentemperatur verbunden. Die Steigung im zeitlichen Verlauf der Tropfenoberfläche nimmt mit dem einsetzenden Phasenübergang ab. Dies resultiert aus der verdampfungshemmenden Wirkung des Monolayers. Aus der Änderung der Verdampfungskonstanten K am Phasenübergang kann nach den Gleichungen (5.9) und (5.10) der relative Permeationswiderstand und aus der Tropfenoberfläche und der zugegebenen Tensidmenge die Fläche pro Tensidmolekül berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.5 zusammengefasst. Für die Mischmonolayer aus Stearinsäure und Stearylamin sind die Permeationswiderstände zusätzlich in Abb. 5.33 dargestellt. Die eigenen Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung mit Literaturwerten von *Stosch* und *Cammenga* [Stosch 2000a und b], die bei Experimenten mit Hilfe einer *Langmuir*-Filmwaage erzielt wurden.

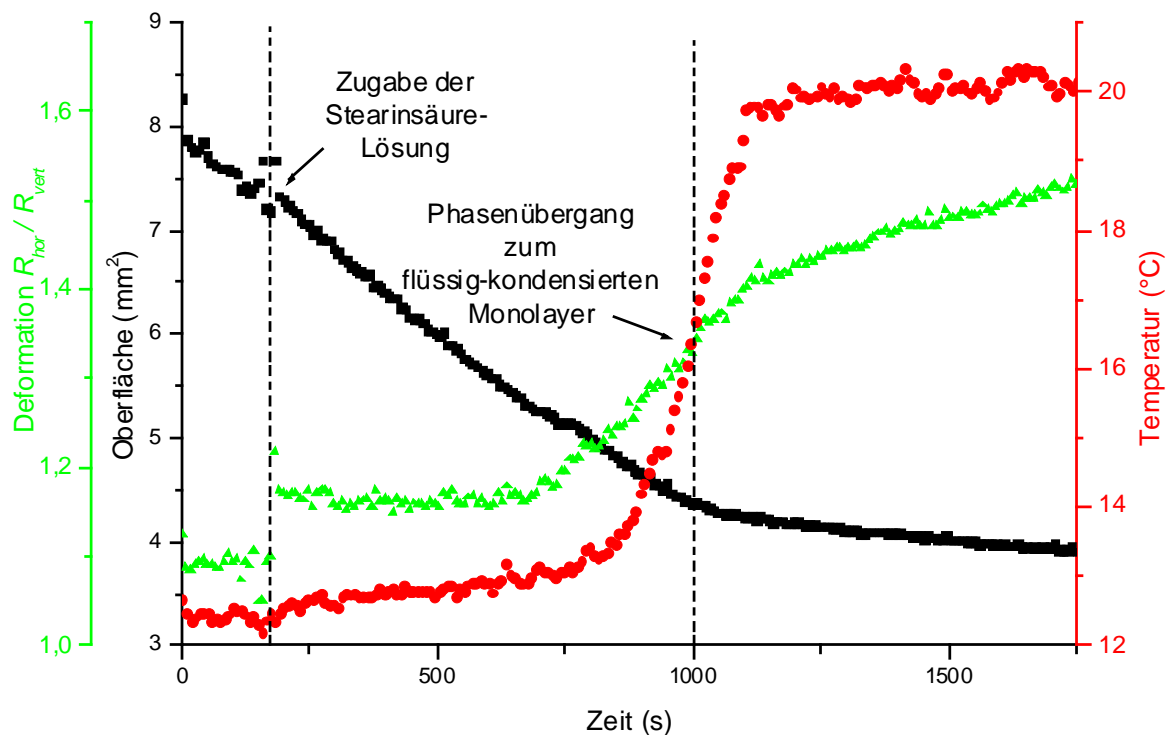


Abb. 5.32: Erzeugung und Phasenübergang eines Stearinsäure-Monolayers auf einem verdampfenden, akustisch levitierten Wassertropfen.

Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 20 °C und 35% RH, Anfangsvolumen des Tropfens: 2,2 mL dest. Wasser, Zugabe von ca. 100 nL Stearinsäure in Hexan (0,1 g/L) nach 180 s.

Stearinsäure und Stearylamin bilden zusammen, ebenso wie die reinen Komponenten, auf der Oberfläche einer wässrigen Subphase zweidimensionale Monolayer. Die beiden Substanzen sind in beliebigen Verhältnissen miteinander mischbar. Aus Abb. 5.33 und Tab. 5.5 ist ein deutlicher

Anstieg des Permeationswiderstands der Mischmonolayer aus Stearinsäure und Stearylamin gegenüber den reinen Substanzen ersichtlich. Dieser resultiert aus den Wechselwirkungen zwischen den sauren und basischen Kopfgruppen der Tensidmoleküle, die zu einer Verdichtung des Monolayers führen. Nach *La Mer* [La Mer 1962] wird zwischen idealem und nicht-idealem Verhalten zweier Komponenten in Mischfilmen unterschieden. Bei idealem Verhalten ergibt sich der Gesamtpermeationswiderstand r_{12} eines zweikomponentigen Mischfilms aus den Einzelwiderständen r_1 , r_2 und den Molenbrüchen x_1 , x_2 :

$$\ln r_{12} = x_1 \ln r_1 + x_2 \ln r_2. \quad (5.11)$$

In diesem Fall treten keine nennenswerten Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Molekülen im Mischmonolayer auf (siehe gestrichelte Linie in Abb. 5.33). Bei nicht-idealem Verhalten kommt es zu Abweichungen von Gleichung (5.11).

Beim binären System Stearinsäure/Stearylamin lässt sich bei Molenbrüchen von 0,4-0,6 an Stearylamin aufgrund der stark anziehenden Kräfte zwischen sauren und basischen Kopfgruppen nach *Stosch* und *Cammenga* [Stosch 2000a und b] direkt der Übergang vom gasförmigen in den fest-kondensierten Zustand beobachten. Dieses korrespondiert mit einem Maximum im Permeationswiderstand bei einem Molenbruch von 0,5 in eigenen Messungen (Abb. 5.33).

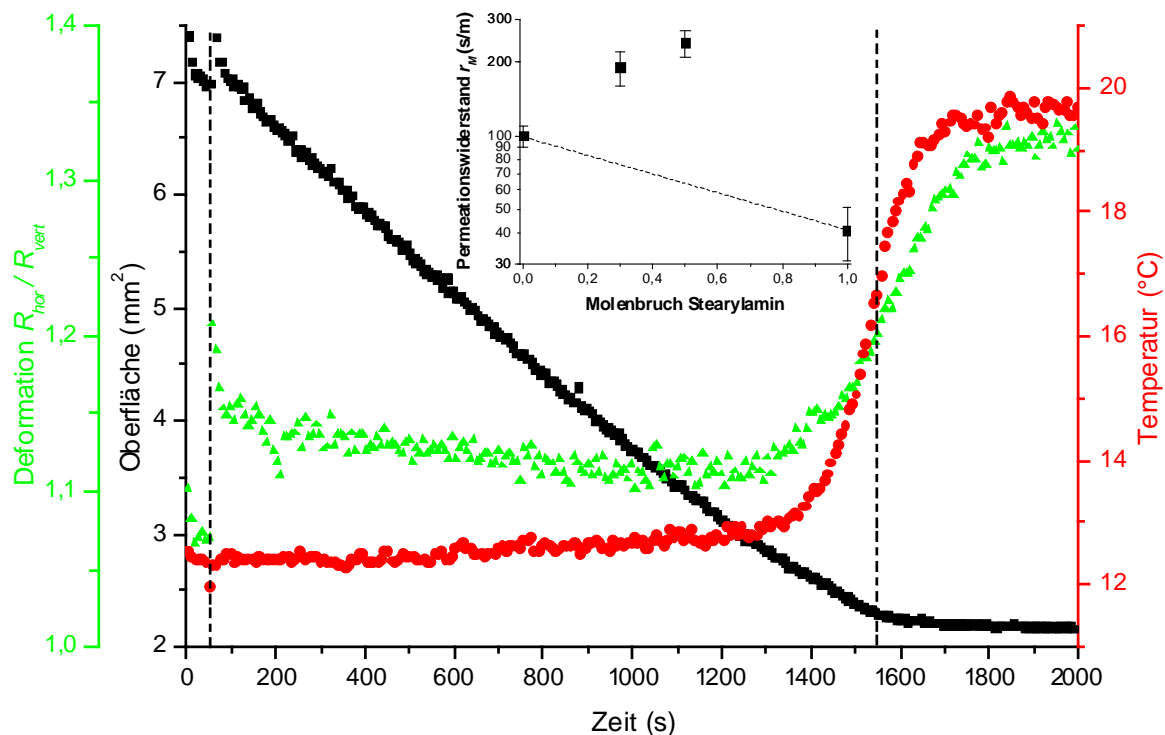


Abb. 5.33: Erzeugung und Phasenübergang eines Mischmonolayers aus Stearinsäure und Stearylamin im Massenverhältnis 7:3 auf einem verdampfenden, akustisch levitierten Wassertropfen. Die Zugabe der Stearinsäure/Stearylamin-Lösung erfolgte nach $t = 60$ s, der Monolayer bildete sich nach $t = 1540$ s aus.

Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitator, Resonatorlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel ca. 167 dB, Trägermedium: Luft bei 20 °C und 34% RH, Anfangsvolumen des Tropfens: 1,8 mL dest. Wasser, Zugabe von ca. 70 nL Stearinsäure/Stearylamin (7:3) in Hexan/Ethanol-Lösung (0,10 g/L) nach 50 s.

Polyisopren-Monolayer besitzen einen niedrigeren Permeationswiderstand im Vergleich zu den anderen, in dieser Arbeit verwendeten Tensid-Monolayern. Der Versuch den flüssig-kondensierten Monolayers durch UV-Polymerisation mit Hilfe der UV-Strahlung einer Quecksilberdampfampe²⁷ zu stabilisieren, schlug fehl.

²⁷ Spindler & Hoyer GmbH, Königsallee 23, D-37081 Göttingen, <http://www.spindlerhoyer.de>

Tab. 5.5: Vergleich von relativen Permeationswiderständen r_M und Filmflächen A pro Tensidmolekül unterschiedlicher, flüssig-kondensierter Monolayer auf verdampfenden, akustisch levitierten Wassertropfen mit Literaturwerten.

Tensid	Relativer Permeationswiderstand r_M (s/m)	Fläche S pro Tensidmolekül bei Ausbildung des flüssig-kondensierten Monolayers (nm ²)
1-Octadecanol	230 ± 20^a 300^b	$0,22 \pm 0,03^a$ $0,22^c$
Stearinsäure	100 ± 10^a 120^b	$0,21 \pm 0,03^a$ $0,235^c$
Stearinsäure/Stearylamin (7:3)	190 ± 30^a	$0,19 \pm 0,04^a$
Stearinsäure/Stearylamin (5:5)	240 ± 30^a	$0,19 \pm 0,03^a$
Stearylamin	41 ± 10^a 65^b	$0,20 \pm 0,03^a$ $0,205^c$
Polyisopren	27 ± 5^a	-- ^{a,*}

^a diese Arbeit

^b mit Hilfe einer *Langmuir*-Filmwaage bei einem Filmdruck von 20 mN/m [Stosch 2000a]

^c mit Hilfe einer *Langmuir*-Filmwaage [Stosch 2000a]

* Die Fläche pro Tensidmolekül konnte nicht bestimmt werden, da die exakte Konzentration der Polyisopren-Lösung nicht bekannt war.

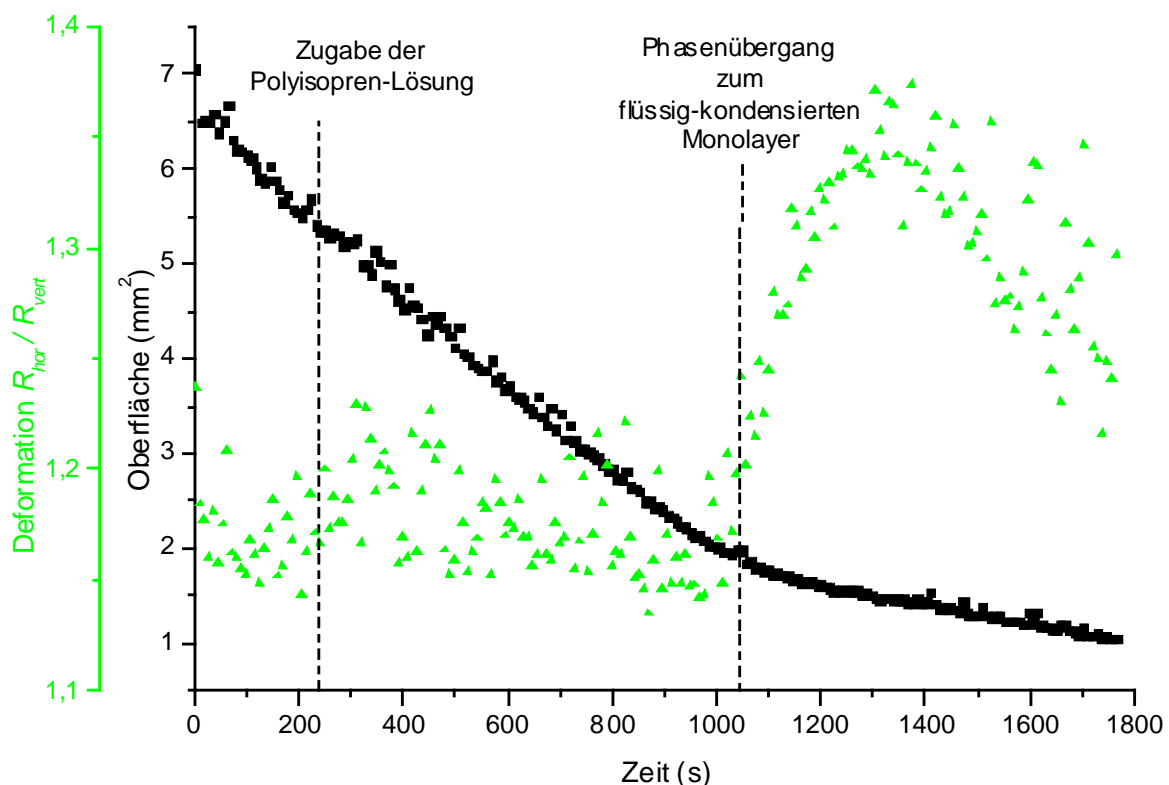


Abb. 5.34: Erzeugung und Phasenübergang eines Monolayers aus Polyisopren mit einer Trimethylammonium-Kopfgruppe auf einem verdampfenden, akustisch levitierten Wassertropfen.

Experimentbedingungen: offener 58-kHz-Levitator, Resonanzlänge $d = 3\lambda$, Schallpegel: ca. 168 dB, Trägermedium: Luft bei 21 °C und 24% RH, Anfangsvolumen des Tropfens: 1,6 mL dest. Wasser, Zugabe der Polyisoprenlösung (Lösungsmittel Chloroform) nach ca. 230 s, UV-Bestrahlung durch Hg-Dampflampe.

Die dargestellten Ergebnisse belegen, dass Untersuchungen zu spontan spreitenden Tensid-Monolayern auf akustisch levitierten Tropfen möglich sind. Aufgrund des relativ einfachen Versuchsaufbaus und geringeren Aufwands bei der Durchführung von Experimenten im Gegensatz zur gängigen Technik mit Hilfe der *Langmuir*-Filmwaagen bietet sich die vorgestellte Technik als Ergänzung bei Untersuchungen von Monolayern auf der Grenzfläche flüssig/gasförmig an. Ein weiterer Vorteil der Methode ist der Ausschluss von Wandeffekten. Wichtige Parameter bei der Beschreibung von Monolayern, wie z. B. die pro Tensid-Molekül zur Verfügung stehende Fläche beim Phasenübergang und der relative Permeationswiderstand, können quantitativ in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten erfasst werden. Als Nachteil der Methode ist allerdings anzufügen, dass der Fildruck weder quantifiziert noch definiert einstellbar ist.

6 Partikelbildung in Ultraschallfeldern

Durch akustische Agglomeration ist sekundäre Partikelbildung in stehenden Ultraschallfeldern möglich. Dieses Phänomen wird in Abschnitt 6.1 erläutert und anhand der Agglomeration primären Wasser- und Eis sowie Zigarettenrauch demonstriert. Es kann zur technischen Reinigung von Industrieabgasen genutzt werden [Hoffmann 1993, Gallego 1995]. Dabei können Primärpartikel aus dem Submikrometerbereich ($< 1 \mu\text{m}$) zu sekundären Partikeln mit Durchmessern im Mikrometerbereich agglomerieren. Letztere können durch konventionelle Filter aus der Gasphase entfernt werden.

Die Resultate der sekundären Partikelbildung leiten zu der Frage über, ob auch primäre Partikelbildung in stehenden Ultraschallfeldern möglich ist. Primäre Partikelbildung aus der Gasphase (*gas-to-particle-conversion*) kann einerseits durch chemische Reaktionen wie z. B. der Bildung von Schwefelsäuretröpfchen aus der Reaktion von Schwefeldioxid und Wasser oder der Entstehung von organischen Partikeln bei der Oxidation flüchtiger Kohlenwasserstoffverbindungen (z. B. Terpenen), andererseits durch physikalische Prozesse wie z. B. adiabatische Kompression gesättigter bzw. übersättigter Gasvolumina ausgelöst werden. In Schallfeldern kommt es zur periodischen, adiabatischen Expansion und Kompression des (gasförmigen) Trägermediums. Bei Schallpegeln von 140-180 dB in stehenden Ultraschallfeldern liegen die Druckamplituden im Bereich von 1-100 hPa. Dies führt unter Standardbedingungen ($p_0 = 1013 \text{ hPa}$, $T_0 = 273 \text{ K}$) in Luft nach der Adiabatangleichung zu periodischen Temperaturvariationen von 0,1-8 K. Derartige Druck- und Temperaturvariationen sollten zur primären Partikelbildung hinreichend sein, wie Vergleiche mit anderen Techniken zur Partikelbildung zeigen [Viisanen 1993, Bauerecker 2001]. Neben Ultraschalllevitatoren lassen sich niederfrequente akustische Resonatoren zur Erzeugung großer Druckamplituden in gasförmigen Trägermedien verwenden [Lawrensen 1998]. In diesen akustischen Resonatoren, die zudem den Vorteil bieten, dass sie bei niedrigen Frequenzen im Bereich zwischen 0,5-2 kHz arbeiten, werden Druckamplituden von einigen 100 kPa erreicht.

Aufgrund dieser Vorüberlegungen wurde eine geeignete Messzelle zur Untersuchung von Partikelbildung in SUSFs in Zusammenarbeit mit *Bauerecker* [Bauerecker 2000] konstruiert und aufgebaut. Durch modularen Aufbau der Messzelle sollte eine vielseitige Verwendung der Zelle auch für Experimente zur Tropfenverdampfung in stehenden Ultraschallfeldern und definierten, abgeschlossenen, druck- und temperaturvariablen Gasatmosphären ermöglicht werden. Nach einem kurzen Abriss zur homogenen Nukleation aus der Gasphase in Abschnitt 6.2 wird die Messzelle und Charakterisierung des Messsystems in Abschnitt 6.3 dargestellt. Erste Ergebnisse zur sekundären und primären Partikelbildung werden in Abschnitt 6.4 vorgestellt.

6.1 Akustische Agglomeration

Die Möglichkeit zur Aggregation von Aerosolpartikeln in intensiven Schall- bzw. Ultraschallfeldern ist seit den 30er Jahren bekannt: *Bücks* und *Müller* [Bücks 1933] gelang in stehenden Ultraschallfeldern die Agglomeration von Ethanolnebel zu makroskopischen Ethanoltröpfchen mit einem Radius von bis zu einem Millimeter, während *Brandt* und *Hiedemann* [Brandt 1935, Brandt 1936] über die Aggregation von Aerosolpartikeln in Schallfeldern berichtete. Dieser Effekt einer sekundären Partikelbildung wird als akustische Agglomeration bezeichnet und konnte bei unterschiedlichen Aerosolen (Flüssigkeitsnebel, Rauch, Ruß und Eisaerosol) unter Einwirkung von intensiven Schallfeldern beobachtet werden. In eigenen Untersuchungen konnte die akustische Agglomeration in stehenden Ultraschallfeldern anhand von Wassernebel, Zigarettenrauch und Eisaerosol, aus denen sich makroskopische Tropfen bzw. Partikel mit einigen Millimetern Durchmesser bilden, bestätigt werden (Abb. 6.1). Der Agglomerationsprozess vollzieht sich vorwiegend an den Druckknoten des stehenden Felds, in denen die Schwingungsamplitude maximal ist. Hier kommt es zu einer Verdichtung des Aerosols, der Bildung sekundärer Partikel, die sich letztlich zu den makroskopischen Tropfen und Partikeln zusammenlagern und im stehenden

Ultraschallfeld levitiert werden. Der Bildungsprozess der makroskopischen Tropfen und Partikel durch die akustische Agglomeration vollzieht sich innerhalb von wenigen Sekunden.

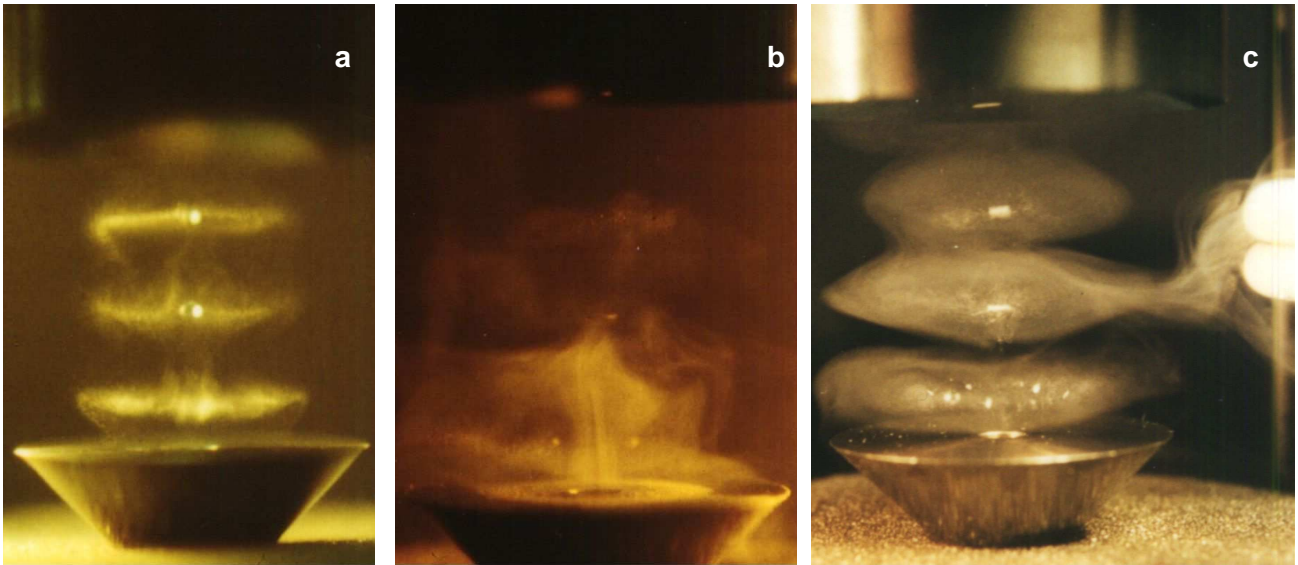


Abb. 6.1: Sekundäre Partikelbildung durch akustische Agglomeration im stehenden Ultraschallfeld eines 20-kHz-Levitators aus Wassernebel (a), Zigarettenrauch (b) und Eisaerosol (c). Wassernebel und Zigarettenrauch wurden durch ein Loch in der Sonotrode von unten in das SUSF eingeleitet, während das kalte Eisaerosol, das sich an einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Metallspirale aus feuchter Raumluft bildet, aufgrund des Kaltgasfalleneffekts von der Seite ins SUSF eingesaugt wird. In allen drei Fällen ist eine sekundäre Partikelbildung von makroskopischen Tropfen bzw. Eiskristallen an den Druckknoten zu beobachten.

Bei der Partikelbildung aus Eisaerosol, die von *Bauerecker* und *Neidhart* [Bauerecker 1998a und b] eingehender untersucht worden ist, kommt es zur Ausbildung unterschiedlicher Eispartikel und Schneeflocken (Abb. 6.2). Aus den primären Eisaerosolpartikeln von einigen Mikrometern Durchmesser bilden sich Schnee- und Eispartikel von bis zu 10 mm Durchmesser. Diese Partikel sind aufgrund der Geometrie des akustischen Feldes zumeist rotationssymmetrisch. Durch das Auftreten der akustischen Agglomeration vorwiegend in der Ebene der Druckknoten und durch die ungleichen radialen und axialen Levitationskräfte werden bevorzugt flache, tellerförmige Partikel gebildet. Auf der Oberfläche der sich bildenden Schnee- und Eispartikel sind dendritische Auswüchse zu erkennen, die auf ein zusätzliches Wachstum der Partikel durch Desublimation aus der gesättigten Gasphase auf der kalten Partikeloberfläche hindeuten.



Abb. 6.2: Verschiedene Formen von Schnee- und Eispartikeln, die sich aus primären Eisaerosol im stehenden Ultraschallfeld eines 20-kHz-Levitators bilden [Bauerecker 1998a und b].

Der eigentliche Agglomerationsprozess in Schallfeldern kann in einen orthokinetischen und einen hydrodynamischen Mechanismus unterteilt werden [Mednikov 1965, Hoffmann 2000]. Der orthokinetische Mechanismus beruht auf der unterschiedlichen Anregung der Aerosolpartikel zu periodischen Bewegungen im akustischen Feld: Feine Partikel werden stärker, grobe Partikel schwächer durch die akustische Oszillation des Trägermediums in Bewegung versetzt. Der hydrodynamische Mechanismus entspringt viskosen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und dem Trägermedium. Aufgrund einer asymmetrischen Strömung um die Partikel kommt es zur Ausprägung eines Strömungsschattens, in dem andere Partikel weniger stark durch das akustische Feld angeregt werden. Beide Mechanismen führen zu einer akustisch induzierten, relativen Partikelbewegung, die die Kollisionswahrscheinlichkeit und die Agglomerationsrate der Partikel im akustischen Feld erhöht.

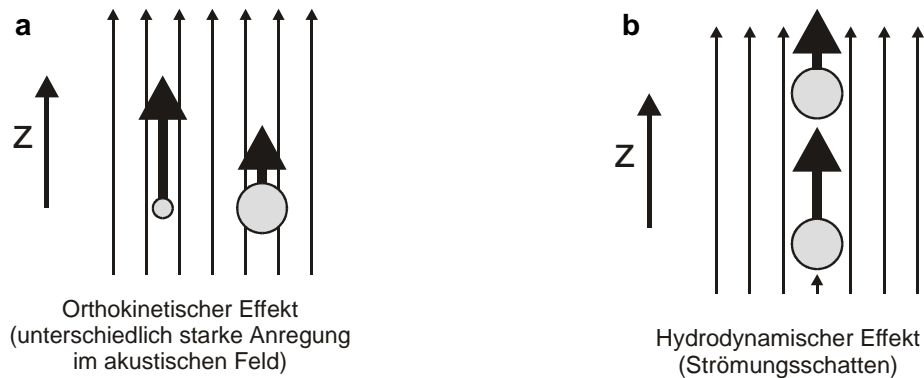


Abb. 6.3: Orthokinetischer (a) und hydrodynamischer (b) Effekt bei der akustischen Agglomeration.

Entscheidend für die Partikelaggregation sind neben einer erhöhten Kollisionswahrscheinlichkeit aufgrund der akustischen Agglomeration Mechanismen, die die primären Partikel aneinander haften lassen. Bei Flüssigkeitströpfchen kommt es zur Verschmelzung der Primärpartikel. Bei partikelhaltigen Abgasen wie z. B. Rauch und Ruß, die aus Verbrennungsprozessen kohlenwasserstoffhaltiger Verbindungen entstehen, handelt es sich zumeist um feuchte Primärteilchen. Diese sind mit einem Flüssigkeitsfilm überzogen, der den Agglomerationsprozess begünstigt. Mit einem derartigen Flüssigkeitsfilm, einem *quasi-liquid-layer* (engl.), QLL [Kuroda 1982, Pruppacher 1997, Furukawa 1997], sind Eisaerosolpartikel oberhalb von $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ überzogen [Hosler 1957]. Fehlt ein derartiger Flüssigkeitsfilm auf den Oberflächen der primären Partikel, ist eine Agglomeration unterbunden. Bei Experimenten mit feinem, trockenem Puderzucker (Größe der Primärteilchen: $5\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$) in stehenden Ultraschallfeldern konnte im Rahmen dieser Arbeit keine Partikelagglomeration beobachtet werden.

Zur Bildung der makroskopischen Partikel von einigen Millimetern Durchmesser in stehenden Ultraschallfeldern tragen letztlich auch die akustischen Levitationskräfte bei. Durch sie werden die sekundären Partikel, die größer als die minimale Tropfen- bzw. Partikelgröße (s. Abschnitt 2.4) sind, an den Druckknoten des SUSFs angereichert. Sie agglomerieren dort zu makroskopischen Partikeln.

6.2 Theorie zur homogenen, primären Partikelbildung aus der gesättigten Gasphase

Partikelbildung durch Kondensation bzw. Desublimation verläuft beim Fehlen heterogener Nukleationskeime über die homogene Nukleation aus der gesättigten, reinen Gasphase. Diese unterliegt thermodynamischen wie kinetischen Gesetzmäßigkeiten und ist u. a. in Volmer und Weber [Volmer 1926], McDonald [McDonald 1974] und Roedel [Roedel 1992] ausführlich dargestellt. Im Folgenden soll eine kurze Zusammenfassung wichtiger Aspekte der homogenen Nukleation gegeben werden.

Spontane, irreversible Prozesse laufen bei konstantem Druck unter Minimierung der freien Enthalpie G ab, d. h. $\Delta G < 0$. Die Änderung der freien Enthalpie bei der Kondensation eines reinen Gases zu einem Tröpfchen durch isobare Abkühlung bzw. isotherme Kompression eines Gases über die Siedekurve hinaus und in Abwesenheit heterogener Nukleationskeime bzw. Wandeffekten lässt sich in einen Volumenanteil und einen Oberflächenanteil zerlegen:

$$\Delta G = n(\mu_l - \mu_g) + \sigma \cdot A \quad (6.1)$$

mit der Molekühlzahl n , den chemischen Potentialen μ_l und μ_g der Flüssigkeit und des Gases, der Oberflächenspannung σ und der Oberfläche A des sich bildenden Tropfens. Die Differenz der chemischen Potentiale ergibt sich aus dem Übersättigungsverhältnis $S = p/p_0$ mit dem Dampfdruck p und dem Sättigungsdampfdruck p_0 bei der Temperatur T :

$$\mu_l - \mu_g = -kT \ln S \quad (6.2)$$

mit der Boltzmannkonstante k . Gleichungen (6.1) und (6.2) lassen sich unter Annahme eines sich bildenden sphärischen Tropfens mit $A = 4\pi R^2$ und der Molekühlzahl n als Verhältnis von Tröpfchenmasse zu Molekülmasse zusammenfassen. Die freie Enthalpie als Funktion des Tröpfchenradius ist gegeben durch:

$$\Delta G = -\frac{4\pi \cdot R^3 \rho_l}{3M} k N_A T \ln S + 4\pi \cdot R^2 \sigma \quad (6.3)$$

mit der Flüssigkeitsdichte ρ_l , der Molmasse M und der Avogadrokonstante N_A . Die freie Enthalpie (Abb. 6.4a) durchläuft durch Überlagerung des positiven Oberflächenanteils mit dem negativen Volumenanteil beim kritischen Radius R^* einen Sattelpunkt. Diese Schwellenenthalpie ΔG^* in Abhängigkeit der Übersättigung ist zur Bildung eines Tröpfchens aus der Gasphase notwendig. Der kritische Radius ergibt sich durch Differenzieren und anschließendes Nullsetzen von Gleichung (6.3). Der kritische Radius verhält sich reziproproportional zur Temperatur T und zum natürlichen Logarithmus der Übersättigung $\ln S$:

$$R^* = \frac{2\sigma M}{\rho_l k N_A T \ln S} \quad (6.4)$$

Bei der homogenen Nukleation entstehen zunächst sehr kleine Aggregate bei einer hohen Übersättigung (Abb. 6.4b).

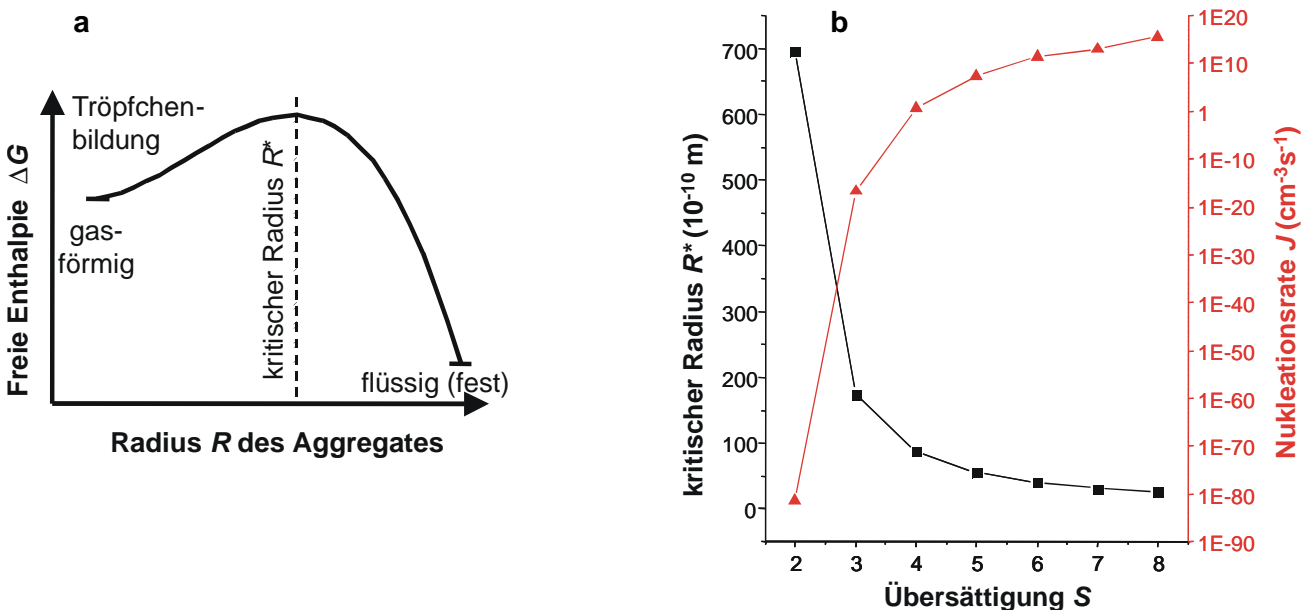


Abb. 6.4: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der freien Enthalpie ΔG vom Radius R des entstehenden Aggregats bzw. Tropfens (a) und des kritischen Radius R^* bzw. der Nukleationsrate J vom Übersättigungsverhältnis S für Wasserdampf bei 0 °C (b) [McDonald 1974].

Die Nukleationsrate J , die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines Aggregats, gehorcht einer *Boltzmann*-Statistik [Roedel 1992]. Die Anzahl der Aggregate z_n mit n Molekülen und der Dichte der monomeren Moleküle $\rho = p/kT$ ergibt sich aus Gleichung (6.5).

$$z_n = \rho \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G(n)}{kT}\right) \quad (6.5)$$

Die Nukleationsrate J hängt von der kritischen Anzahl der Aggregate z_n^* bei der kritischen freien Energie ΔG^* und der Auftrefferate β für ein weiteres Molekül aus dem umgebenden Dampf auf der Oberfläche des kritischen Keims ab. Wenn dies eintritt, rutscht der Keim über die Schwellenenergie ΔG^* . Für die Nukleationsrate J lässt sich folgender Ausdruck (6.6) ableiten [Roedel 1992].

$$J = \beta \cdot z_n^* = \frac{p^2}{(kT)^2} \frac{1}{\rho_l} \sqrt{\frac{2\sigma m}{\pi}} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \quad (6.6)$$

In Gleichung (6.6) bezieht m die Molekülmasse.

Wie in Abb. 6.4b verdeutlicht, steigt die Nukleationsrate stark mit der Übersättigung an. Beim Erreichen einer kritischen Übersättigung, diese wird im allgemeinen bei $J = 1 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ definiert [Roedel 1992], kommt es zum Einsetzen spontaner Kondensation.

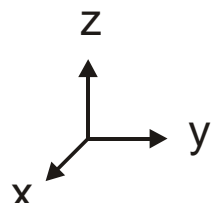
6.3 Entwicklung und Aufbau einer optischen Messzelle

Für Experimente zur Partikelbildung wurde eine neue, modular aufgebaute Messzelle konzipiert, die einen flexiblen und vielseitigen Einsatz ermöglicht, insbesondere auch zur Tropfenlevitation in stehenden Ultraschallfeldern unter definierten Druck- und Temperaturbedingungen. Neben einem abgeschlossenen Gasvolumen und einer Temperatur- und Druckvariabilität im Bereich von 150-350 K bzw. 1-2000 hPa ist der Einbau verschiedener (Ultra-) Schallwandler und Reflektoren und die Integration unterschiedlicher optischer Beobachtungsmethoden in die Messzelle vorgesehen. Als Beobachtungsmethoden sind die Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometrie (kurz: FTIR-Spektrometrie [Günzler 1996]) inklusive einer *White*-Optik [White 1942] zur Verlängerung der optischen Weglänge, die Laser-Spektroskopie für *Mie*-Streuexperimente [Viisanen 1993] zur Untersuchung der Partikelbildung sowie das CCD-Kamerasystem für direkte visuelle Beobachtungen bei der Tropfenlevitation vorgesehen. Im Folgenden werden der Aufbau der Messzelle (Abschnitt 6.3.1), ihre Adaption an ein FTIR-Spektrometer (Abschnitt 6.3.2), die Erzeugung und Einlasstechnik für Wasseraerosol und Wasserdampf in die Messzelle (Abschnitt 6.3.3) und die Charakterisierung des Messsystems (Abschnitt 6.3.4) vorgestellt.

6.3.1 Aufbau der Messzelle

Kernstück der Messzelle bildet eine FTIR-Langweggasküvette (Serie *Sirocco*) der Fa. *L.O.T.-Oriel GmbH & Co. KG*²⁸ mit integrierter *White*-Optik. Die Zelle verfügt über ein abgeschlossenes Gasvolumen von 2,6 L in einem Küvettenkörper aus Glas, der an den Enden mit zwei Stahlflanschen abgeschlossen ist und in einem Bereich von 10^{-3} - $2 \cdot 10^3$ hPa druckstabil ist. Über einen Gaseinlass und Gasauslass können definierte Gasvolumina in die Zelle eingebracht werden. Die Spiegel der *White*-Optik mit einem Basisabstand von 264 mm sind an einem internen Gestänge, das am Bodenflansch der Zelle verankert ist, aufgehängt und über eine Justageschraube von außen verstellbar. Einstellbare Weglängen liegen zwischen 2,11 m und 10,56 m. Die Küvette besitzt eine am Bodenflansch befestigte Halterung, die den direkten Einbau in den Probenraum handelsüblicher FTIR-Spektrometer ermöglicht.

²⁸ *L.O.T.-Oriel GmbH & Co. KG*, Im Tiefen See 58, D-64293 Darmstadt, <http://www.lot-oriel.com>



- Abb. 6.5:** Schematische Darstellung der optischen Messzelle mit integriertem Ultraschalllevitator zur Messung der Partikelbildung.

³⁰ **Armaflex®** ist ein thermisches Dämmmaterial der Fa. *Armacell GmbH*, Robert-Bosch-Str. 10, D-48153 Münster, <http://www.armacell.com>

Der Küvettenzylinder verfügt über diverse Anschlussflansche. In einer Art Flanschstern sind zwei 70-mm Flansche zur Halterung des (Ultra-) Schallwandlers (Sonotrodenflansch) und Reflektors (Reflektorflansch), zwei 30-mm-Fensterflansche und fünf 10-mm-Flansche auf dem Küvettenzylinder radialsymmetrisch angeordnet. Die Fensterflansche dienen der direkten visuellen Beobachtung. Die 10-mm-Flansche sind für laserspektroskopische Untersuchungen, als Messgaseinlass, zur Durchführung eines Feuchtesensor (Modell *HMP42*, Fa. *Vaisala GmbH*¹²) und einer Mikroliterspritze (*Microliter™ Springes* 0,5-500 μL der Fa. *Hamilton Bonaduz AG*³¹) vorgesehen. Letztere dient zum manuellen Einsetzen eines Tropfens in den Ultraschalllevitator. Weitere 10-mm-Flansche befinden sich im Küvettenzylinder in Höhe der *White*-Spiegel und im Deckelflansch der Zelle hinter den Gegenspiegeln (Abb. 6.6). Sie dienen zur Durchführungen der Kabel für Thermoelemente, Spiegelheizungen und Piezosensor sowie als weitere (optionale) Gasein- bzw. auslässe. Aus Platzgründen musste der Küvettenzylinder um 70 mm über die Gegenspiegel der *White*-Optik hinausgezogen werden. Das Volumen der Messzelle vergrößerte sich dadurch auf ca. 3,3 L. Ferner musste die Justiermechanik für die Spiegel der *White*-Optik verlängert werden.

Der Sonotrodenflansch ist für den Einbau unterschiedlicher Schallgeber konzipiert. Neben den Ultraschallwandlern der 20- bzw. 58-kHz-Levitatoren der Fa. *DANTEC/invent*⁷ kann ein leistungsstarker Ultraschallgeber der Fa. *Dr. Hielscher GmbH*⁸ mit einer Leistungsaufnahme von 500 W bei 20 kHz eingebaut worden. Die abgestrahlte Schallleistung liegt bei ca. 150 W und ist über einen Thyristor zwischen 20-100% der Maximalleistung regulierbar. Bei Dauerbetrieb erwärmt sich die Sonotrode in Luft auf Temperaturen von knapp 90 °C. In Vorexperimenten wurde demonstriert, dass mit Hilfe dieses Industrie-Ultraschallgebers mit einer Titansonotrode im Durchmesser von 70 mm ein akustischer Levitator aufgebaut werden kann (Abb. 6.6). Flüssige und feste Proben konnten stabil levitiert und der Kaltgasfalleneffekt sowie die sekundäre Partikelbildung aus Eisaerosol in den Druckknoten des SUSFs beobachtet werden. Als weitere Option für die Messzelle ist der Einbau von akustischen Schallgebern und Resonatoren der Fa. *MacroSonixSM Corp.*³² vorgesehen.

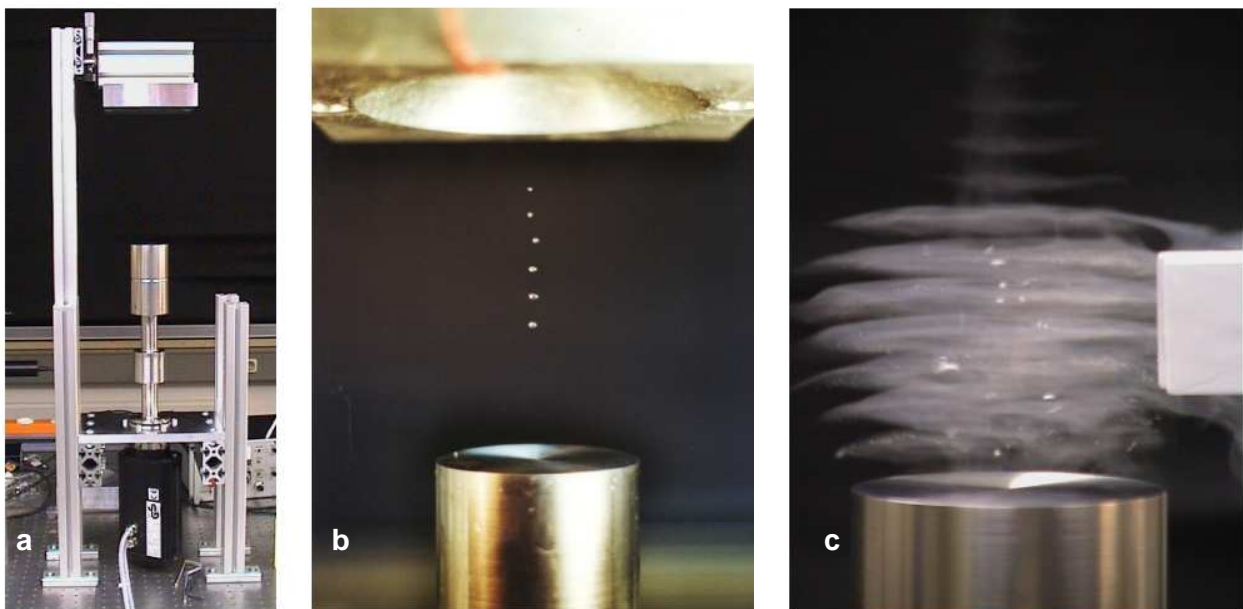


Abb.6.6: Aufbau eines 20-kHz Ultraschalllevitators mit einer 500-W Sonotrode der Fa. *Dr. Hielscher GmbH* (a), Demonstration erfolgreicher akustischer Levitation von Wassertropfen (b) und Einfang von Eisaerosol mit sekundärer Partikelbildung an den Druckknoten des stehenden Ultraschallfelds (c).

³¹ *Hamilton Bonaduz AG*, Via Crusch 8, CH-7402 Bonaduz, <http://www.hamilton.ch>

³² *MacroSonixSM Corporation*, 1570 East Parham Road, Richmond, VA23228, USA, <http://www.macrosonix.com>

Am Reflektorflansch, der dem Sonotrodenflansch gegenüberliegt, können Reflektoren mit einem Durchmesser von 70 mm und unterschiedlichen Krümmungsradien eingebaut werden. Ferner können die Resonanzbedingungen mit Hilfe einer Justierschraube (maximaler Hub 40 mm) eingestellt werden. Dazu ist in den Reflektor eine Piezokeramikscheibe aus Bleizirkonattitanat (Modell *PIC 151*, Fa. *PI Ceramic GmbH*³³) mit 10-mm Durchmesser und 1 mm Dicke integriert. Bei abgestimmter Resonanz befindet sich am Reflektor ein Druckbauch, der zu einer maximalen Druckamplitude führt. Die Druckamplitude wird durch die Piezokeramik in ein Spannungssignal umgewandelt, die auf einem Oszilloskop angezeigt werden kann und so die Einstellung der Resonanzbedingungen erleichtert.

Zur Temperaturmessung in der Zelle sind fünf 0,5 mm-starke Ni-CrNi-Thermoelemente der Fa. *Thermocoax GmbH*¹⁰ installiert: Eins im zentralen Probenraum der Messzelle zwischen Sonotrode und Reflektor, jeweils ein weiteres im Probenraum in Richtung des Feldspiegels bzw. der Gegenspiegel und zwei zur Kontrolle der Spiegeltemperatur direkt unter dem Feldspiegel und einem Gegenspiegel. Die Thermoelemente sind über Temperaturcontroller (Typ *ITC501*, Fa. *Oxford Industries and Research Industries*³⁴) direkt mit einem Experimentrechner verbunden. Eine angepasste [Taraschewski 2001] Software der Fa. *Oxford Industries and Research Industries* erleichtert zudem die kontinuierliche Temperaturüberwachung in der Messzelle. Über die Temperaturcontroller können ferner Heizfolien (Fa. *Minco Products*³⁵), die unter den Spiegeln der *White*-Optik angebracht sind, gesteuert werden. Sie verhindern etwaigen Beschlag durch kondensierendes Messgas auf den Spiegeln.

Am Gasauslass am Deckelflansch der Messzelle ist ein Druckmesser (Vakuummessgerät *DVR 5* mit Druckaufnehmer *VSK 5*, Fa. *Vacuubrand GmbH & Co KG*³⁶) installiert, mit dem Drücke im Bereich von 1-1100 hPa gemessen werden können. Hinter einem Absperrhahn ist eine Drehschieberpumpe am Gasauslass angeschlossen, mit deren Hilfe die Zelle evakuiert werden kann.

6.3.2 FTIR-Spektroskopie

Die beschriebene Messzelle kann im Probenraum eines FTIR-Spektrometers installiert werden (Abb. 6.7). In dieser Arbeit kam ein FTIR-Spektrometer *Magna 550 SII* der Fa. *Thermo Nicolet GmbH*³⁷ zum Einsatz, das nach dem klassischen Prinzip eines *Michelson*-Interferometers arbeitet. Die Infrarotstrahlung wird im Spektrometer durch einen aus Siliziumcarbid bestehenden Globarstift bzw. eine Halogenlampe erzeugt. Beide Strahlungsquellen wurden spektrometerextern durch ein unabhängiges Netzteil versorgt, um die Strahlungsintensität zu erhöhen. Das *Michelson*-Interferometer besteht aus einem halbdurchlässigen Strahlteiler (z. B. aus Kaliumbromid), an dem die einfallende IR-Strahlung in zwei Teilstrahlen aufgeteilt wird, sowie einem feststehenden und einem beweglichen Planspiegel, die im Winkel von 90° ausgerichtet sind und an denen die Teilstrahlen reflektiert und anschließend am Strahlteiler rekombiniert werden. Durch Verschiebung des beweglichen Spiegels kann die optische Weglänge im Interferometer geändert werden. Dieses führt zu Interferenzen, deren Intensität in Abhängigkeit der optischen Weglänge am Detektor gemessen wird, nachdem die beiden interferierenden Teilstrahlen die Probe durchlaufen haben. Als Detektor wurde in dieser Arbeit ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Detektor (MCT) verwendet, der einen Detektionsbereich von ca. 800-4000 cm⁻¹ ermöglicht. Die Steuerung des Spektrometers wird von einem Experimentrechner übernommen, der die aufgenommenen Daten einer *Fourier*-Transformation unterzieht. Als Software diente das ebenfalls von der Fa. *Nicolet* erworbene Anwenderprogramm *Omnic Version 5.2*.

³³ *PI Ceramic GmbH*, Lindenstr., D-07589 Lederhose, <http://www.piceramic.de>

³⁴ *Oxford Industries and Research Industries*, UK-Oxford

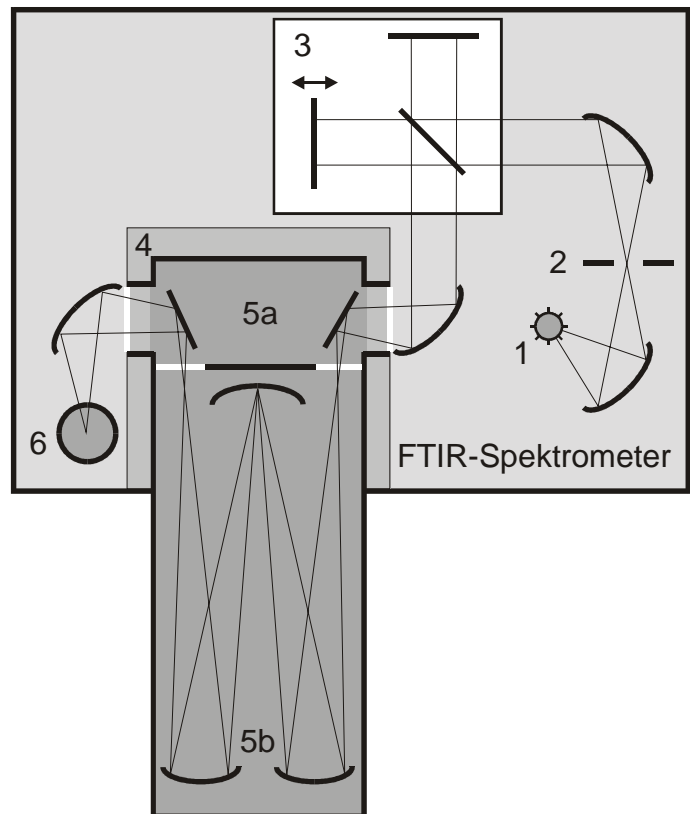
³⁵ *Minco Products, Inc.*, 7300 Commerce Lane, MN 55432-3177, USA, <http://www.minco.com>

³⁶ *Vacuubrand GmbH & Co KG*, Alfred-Zippe-Str. 4, D-97877 Wertheim, <http://www.vacuubrand.de>

³⁷ *Thermo Nicolet GmbH*, Werner-Heisenberg-Str. 2, D-63263 Neu-Isenburg, <http://www.thermo-nicolet.de>

Vor und während der Experimente muss der Spektrometerinnenraum sowie der Vorraum der Messzelle (Abb. 6.7) ausreichend mit Stickstoff gespült werden. Ansonsten kann es durch IR-aktive Spurengase, wie z. B. Wasser oder Kohlendioxid, zu spektralen Störungen kommen.

Abb. 6.7: Schematischer Aufbau des FTIR-Spektrometers mit im Probenraum eingebauter Messzelle. Der Strahlengang geht von einer Strahlquelle (1) aus und führt über eine Blende (2) und ein *Michelson*-Interferometer (3) in den Probenraum (4) des Spektrometers. Dieser ist durch KBr-Fenster vom Spektrometerinnenraum abgetrennt. In der eingebauten Messzelle, deren eigentlicher Messraum (5b) durch KBr-Fenster vom Vorraum (5a) abgetrennt ist, wird der Strahl durch eine White-Optik mehrfach reflektiert und letztlich zum Detektor (6) geleitet.



Infrarot-Spektroskopie beruht auf der Absorption durch Materie von elektromagnetischer Strahlung bzw. Photonen mit der Energie $h\nu$ im Wellenlängenbereich von 0,8-500 μm . Diese im Vergleich zum sichtbaren Licht energiearme Strahlung reicht lediglich zur Anregung von Molekülschwingungen (Vibrationen mit einer Energie $\Delta E \approx 10^{-1}$ eV) und Molekülrotationen ($\Delta E \approx 10^{-3}$ - 10^{-4} eV), nicht aber zur Anregung von elektronischen Übergängen ($\Delta E > 1$ eV) in Molekülen und Atomen. Spezifische Absorptionsspektren entstehen aus der frequenzabhängigen Absorption verschiedener Moleküle.

Grundlage zur Beschreibung der Absorption von elektromagnetischer Strahlung ist das *Lambert-Beer*-Gesetz in Gleichung (6.7).

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\varepsilon \cdot c \cdot d) \quad (6.7)$$

Die wellenlängenabhängige Intensitätsschwächung der Anfangsintensität I_0 hängt vom molaren Extinktionskoeffizienten ε , der Teilchenkonzentration c und der optischen Weglänge d ab. Der Betrag des Exponenten in Gleichung (6.7) wird als dimensionslose Extinktion $E = \varepsilon c \cdot d$ definiert. Die Transmission $T = I_\lambda / I_{\lambda,0}$ beschreibt das Verhältnis von Ausgangs- zu Eingangsintensität.

Absorption von elektromagnetischer Strahlung durch verschiedene Substanzen mit unterschiedlicher Konzentration verhält sich additiv. Bei wellenlängenabhängiger Messung der Gesamtabsorption ist aufgrund der unterschiedlichen Lage der Absorptionsbanden der einzelnen Substanzen eine gleichzeitige Bestimmung mehrerer Komponenten möglich. Die Anregung von diskreten Vibrations- und Rotationszuständen in Molekülen durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung ist nur bei entsprechender Energie der einfallenden Strahlung möglich. Dies führt zu scharfen Absorptionslinien und zu molekül-spezifischen Vibrations- und

Rotationsspektren, die in Datenbanken katalogisiert sind (z. B. *HITRAN*-Datenbank³⁸ [Rothmann 1996]).

Vibrationszustände werden in erster Näherung durch das Potential eines harmonischen Oszillators beschrieben, dessen Energiezustände durch Gleichung (6.8) gegeben sind.

$$E_n = h\nu_0 \left(\frac{1}{2} + n \right) \text{ mit } \nu_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K_{Fed}}{\mu}}. \quad (6.8)$$

Dabei ist h das *Plancksche* Wirkungsquantum, ν_0 die Grundfrequenz der Molekülschwingung als Funktion der Federkonstanten K_{Fed} und der reduzierten Masse μ des harmonischen Oszillators und n die Schwingungsquantenzahl.

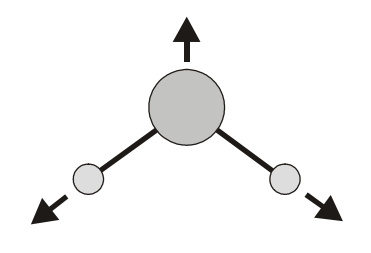
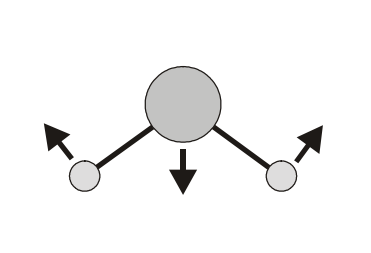
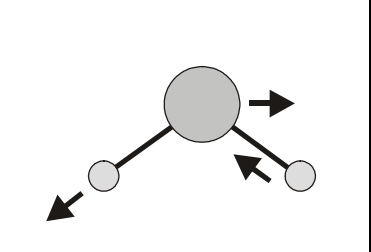
Rotationszustände lassen sich in erster Näherung mit Hilfe eines starren Rotators beschreiben. Hier sind die Energiezustände durch den Ausdruck (6.9) gegeben.

$$E_j = \frac{h^2}{8\pi \cdot I_T} J(J+1) \quad (6.9)$$

In Gleichung (6.9) bezeichnet I_T das Trägheitsmoment des Rotators und J die Rotationsquantenzahl. Bei ausreichender Energie überlagern sich Rotations- und Vibrationszustände. In Anbetracht der um ca. zwei Größenordnungen energiereicheren Schwingungszustände führt die Überlagerung zu ausgeprägten Rotationsschwingungsbanden, bei denen ein Schwingungsübergang durch Rotationsübergänge überlagert ist. Bei der Überlagerung sind quantenmechanische Auswahlregeln zu beachten. Beim linearen Kreisel ist der reine Schwingungsübergang mit $\Delta J = 0$ verboten. Durch Überlagerung mit Rotationszuständen treten Ober- bzw. Unterfrequenzen zum verbotenen Schwingungsübergang im Spektrum auf.

Ein mehratomiges, gewinkeltes Molekül besitzt $3N - 6$ Normalschwingungen (mit der Anzahl N der Atome im Molekül), sogenannte Freiheitsgrade, die unabhängig voneinander angeregt werden können. Die drei Normalschwingungen von Wasser sind in Tab. 6.1 aufgeführt.

Tab. 6.1: Normalschwingungen von Wasser [Atkins 1990].

		
ν_1 , symmetrische Streckschwingung bei 3652 cm^{-1}	ν_2 , Knick- bzw. Deformationsschwingung bei 1595 cm^{-1}	ν_3 , asymmetrische Streckschwingung bei 3676 cm^{-1}

Bei der Emission und Absorption elektromagnetischer Strahlung kommt es durch verschiedene Effekte zur Linienverbreiterung, d. h. zu einer Art Verschmierung der diskreten Energieübergänge hinsichtlich der Frequenz: Neben der natürlichen Linienverbreiterung tragen hierzu die Dopplerverbreiterung und die Druck- bzw. Stoßverbreiterung bei. Die Dopplerverbreiterung resultiert aus der mit der Eigenbewegung der emittierenden bzw. absorbierenden Moleküle einhergehenden Frequenzverschiebung. Bei der Druckverbreiterung kommt es durch intermolekulare Stöße zum strahlungsfreien Energieübertrag und damit zu einer Reduktion der Lebensdauer angeregter Zustände.

³⁸ Akronym für *high resolution transmission molecular absorption database*: *HITRAN* ist eine Datenbank, die spektrometrische mit berechneten Daten atmosphärisch relevanter Moleküle kombiniert und zur Vorhersage von Transmission und Emission elektromagnetischer Strahlung in der Atmosphäre konzipiert ist. <http://www.hitran.com>

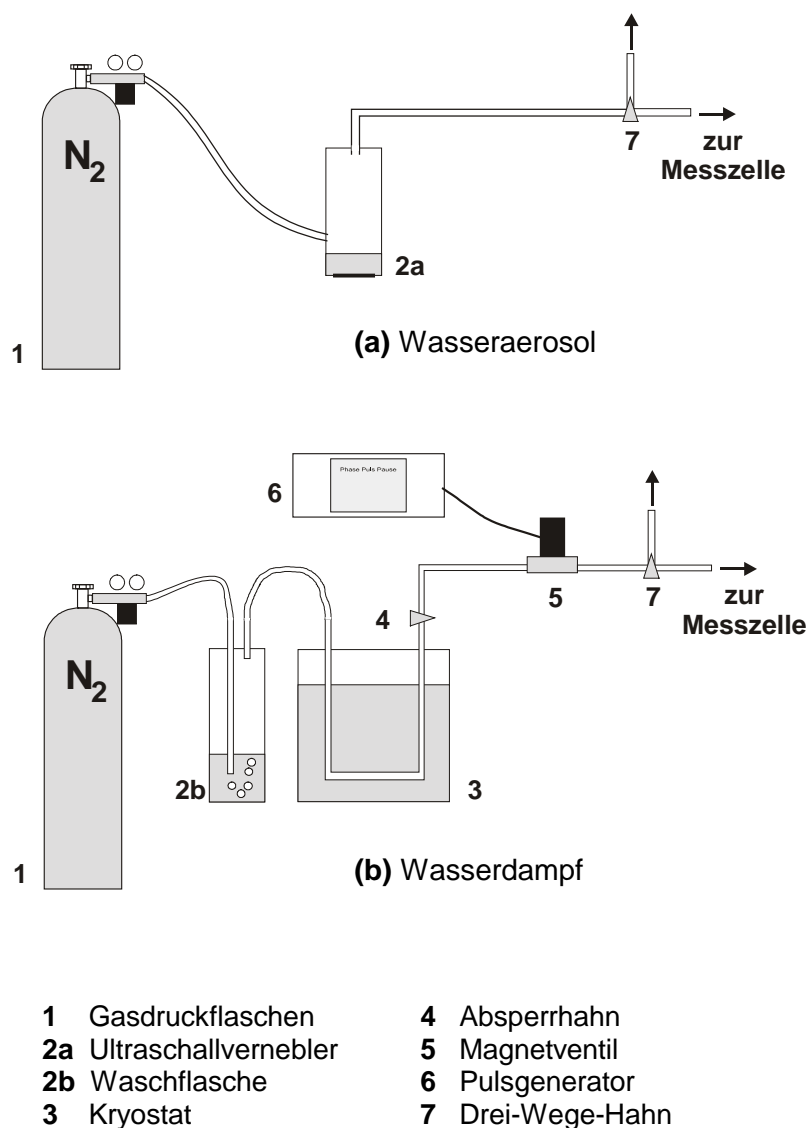
Eine Abkühlung des Messgases führt zu einer Vereinfachung der Rotationsschwingungsspektren durch Verringerung der *Brownschen* Molekularbewegung sowie der Besetzung angeregter Rotations- und Schwingungszustände im Molekül. Dies führt zum einen zu einer Verringerung der Doppler- und Stoßverbreiterung einzelner Linien, zum anderen zur Einengung der Absorptionsbanden auf wenige Linien. Sogenannte Hotbands, Rotationsschwingungsübergänge, die aus einem angeregten Vibrationszustand erfolgen, können bei niedrigen Temperaturen gänzlich unterdrückt werden.

6.3.3 Erzeugung und Einlasstechnik von Wasseraerosol und Wasserdampf

Abb. 6.9: Erzeugung und Einlasstechnik für Wasseraerosol (a) und Wasserdampf (b).

Das Wasseraerosol wird in einem Ultraschallvernebler erzeugt und mit Stickstoff in die Messzelle geleitet.

Wasserdampfatamosphären werden durch Einleiten von Stickstoff in eine mit Wasser gefüllte Gaswaschflasche und anschließende Durchleitung durch einen Kryostaten erzeugt (Taupunktmethode). Definierte Gasvolumina werden über ein Magnetventil, das über einen Pulsgenerator gesteuert wird, in die Messzelle geleitet.



Mit dem Aufbau der abgeschlossenen Messzelle wurden Techniken zur Erzeugung und zum Einlass von Aerosolen und Messgasen notwendig. Zur Erzeugung von Wasseraerosol wurde ein mit Ultraschall getriebener Wasservernebler verwendet [Kuttruff 1988]. Hierbei sitzt ein Ultraschallwandler auf der Unterseite eines mit Wasser gefüllten Gefäßes. Der Ultraschall dispergiert von unten durch die Flüssigkeit und erzeugt auf der Flüssigkeitsoberfläche Kapillarwellen, die sich mit wachsender Ultraschallamplitude aufteilen und letztendlich an den Wellenkämmen Flüssigkeitströpfchen emittieren. Dies führt zu einer weitgehend monodispersen Verneblung der Flüssigkeit, deren Tröpfchendurchmesser D im Wesentlichen von der verwendeten Flüssigkeit (Oberflächenspannung σ , Dichte ρ) und der Ultraschallfrequenz f abhängt. In grober Näherung lässt sich der Tröpfchendurchmesser durch Gleichung (6.10) abschätzen [Kuttruff 1988].

$$D \approx \frac{1}{2} \cdot \sqrt[3]{\frac{\sigma}{\rho \cdot f^2}} \quad (6.10)$$

Für Wasser ergeben sich bei Ultraschallfrequenzen von 1 MHz Tröpfchendurchmesser von 2 µm. Der in dieser Arbeit verwendete Ultraschallvernebler arbeitet bei einer Frequenz von 1,75 MHz. Nach Gleichung (6.8) ergibt sich daraus ein mittlerer Partikeldurchmesser von 1,4 µm. Das Wasseraerosol wurde bei einem absoluten Vordruck von 1200 hPa mit Hilfe von Stickstoff³⁹ aus einer Gasdruckflasche in die Messzelle geleitet (Abb. 6.9a). Die verwendeten Schläuche und Rohre hatten einen Innendurchmesser von 8 mm. Um einen weitgehend homogenen Aerosoleintrag in die Messzelle zu erzielen und ein Gleichgewicht zwischen der Monomer- und Aerosolphase zu gewährleisten, wurde das Einlasssystem vor Experimentbeginn für die Dauer von einigen Minuten mit Wasseraerosol gespült. Dieses konnte über den Drei-Wege-Hahn in die Umgebung entweichen. Wasserdampfatmosphären definierter Konzentration lassen sich mit Hilfe der Taupunktmethode herstellen [Podgorsek 1999]. Die hier verwendete Apparatur wurde durch *Kessler* [Kessler 2002] implementiert (Abb. 6.9b). Stickstoff mit einem absoluten Vordruck von 2000 hPa wird durch eine mit Wasser gefüllte Gaswaschflasche geleitet und mit Wasserdampf angereichert. In einem Kryostaten wird bei definierter Temperatur anschließend über den Taupunkt eine bestimmte Wasserdampfkonzentration eingestellt. Definierte Gasvolumina können über ein Magnetventil mit Hilfe der Pulsstechnik [Bauerecker 2001, Taraschewski 2001] in die Messzelle geleitet werden. Die Pulszeiten sind in einem Bereich von 10⁻³-10³ s variabel, das Pulsvolumen beträgt 100 mL. Das Einlasssystem wird vor Experimentbeginn gespült, d. h. der Wasserdampf entweicht zunächst über einen Drei-Wege-Hahn in die Umgebung.

6.3.4 Systemuntersuchungen

Vor den Experimenten zur Partikelbildung in der Messzelle waren nach Aufbau derselben Systemuntersuchungen zur Charakterisierung des Messsystems notwendig. Im Folgenden werden die Justage des IR-Strahlengangs, das Druck- und Temperaturverhalten der Messzelle sowie die Einkopplung des Ultraschallfelds kurz beschrieben.

Die Justage der IR-Strahlengang durch die Messzelle wurde vorgenommen: Eine Grobjustage der Zellen Spiegel wurde mit Hilfe eines sichtbaren Laserstrahls bewerkstelligt, der vom FTIR-Spektrometer in den IR-Strahlengang eingekoppelt werden kann. Die Feineinstellung der *White*-Optik erfolgte durch Fokussierung des IR-Strahls auf den Detektor unter Optimierung des Detektorsignals bei der minimalen Anzahl an Zellendurchgängen ($n = 4$). Eine *White*-Optik zeichnet sich dadurch aus, dass eine Änderung der Zellendurchgänge um ein Vielfaches von 4 einzig durch Verstellen eines Gegenspiegels mittels der Justiermechanik möglich ist. Die maximal mögliche Zahl der Zelldurchgänge ist $n = 40$ in der aufgebauten Messzelle. Dies entspricht einer optischen Weglänge von 1056 mm.

Im abgeschlossenen Gasvolumen der Messzelle kann ein beliebiger Puffergasdruck im Bereich von 1-2000 hPa vorgegeben werden. Bei Überprüfung der Druckdichtigkeit konnten bei ausgeschalteter Sonotrode und Raumtemperatur ein minimaler Druck von < 1 hPa erzielt werden. Unter Versuchsbedingungen, d. h. mit eingeschalteter Ultraschallsonotrode und bei Temperaturen von 150-160 K, lag der erreichbare Minimaldruck bei ca. 10 hPa. Insbesondere die Dichtung am Sonotrodenflansch zwischen vibrierendem Ultraschallwandler und kaltem Messzellenflansch mit einem einfachen O-Ring aus *Viton*®⁴⁰ erwies sich als Schwachstelle. Da jedoch mit sinkendem Druck in der Messzelle die Schallübertragung stark abnimmt und deshalb Experimente nur oberhalb von ca. 500 hPa sinnvoll sind, war die Druckdichtigkeit der Zelle für die in dieser Arbeit

³⁹ In den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde Stickstoff sowohl als Trägergas für Wasseraerosol und Wasserdampf als auch als Puffergas in der Messzelle verwendet. Für Experimente mit Ultraschall hat die Dichte des Gases einen Einfluss auf die Schallübertragung vom Ultraschallwandler auf das Trägergas. Günstig ist hier die Verwendung schwerer, IR-inerter Gase, wie z. B. schwere Edelgase.

⁴⁰ *Viton*® ist ein Produkt der Fa. *Du Pont Dow Elastomer L.L.C.*, <http://www.dupont-dow.com>

durchgeführten Untersuchungen ausreichend. Problematisch an der leichten Undichtigkeit der Zelle ist weniger der langsame Anstieg des absoluten Drucks als vielmehr der unerwünschte Eintrag von Fremdgasen aus der Luft, insbesondere Wasserdampf. Zur Behebung der Undichtigkeit ist ein Umbau des Sonotrodenflansches notwendig.

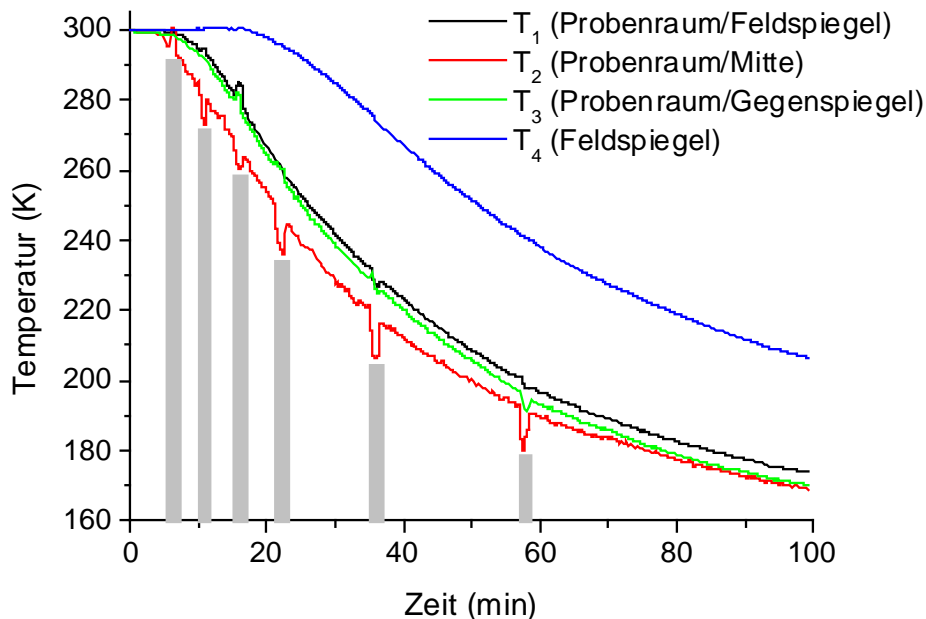


Abb. 6.8: Abkühlkurve der Messzelle bei maximaler Kühlleistung durch die Kaltgasanlage. Zu den markierten Zeiten nach 5 min, 10 min, 15 min, 21 min, 35 min und 57 min wurde jeweils für knapp zwei Minuten das Ultraschallfeld (500-W-Sonotrode) angeschaltet.

Experimentbedingungen: Puffergas: N_2 bei $p_0 = 1020$ hPa, Kühlsystem: ca. 11 L $N_2(g)$ /s bei $T \approx 80$ K.

Abb. 6.8 zeigt das Abkühlverhalten der Messzelle bei Anschluss an die Kaltgasanlage (Fa. *Karlsruher Glastechnisches Werk*²⁹ [Kessler 2002]) bei maximaler Kühlleistung, d. h. ca. 11 L gasförmiger Stickstoff mit einer Temperatur von ca. 80 K werden pro Sekunde durch die Kühlschlangen der Zelle geleitet. Das Abkühlverhalten ist in erster Näherung exponentiell und lässt eine minimale Temperatur von ca. 160 K nach zwei Stunden in der Messzelle zu. Darüber hinaus ist aus Abb. 6.8. eine relativ homogene Temperaturverteilung in der Zelle am Ende der Abkühlphase nach 100 min mit einer Temperaturvariation im Probenraum < 5 K und einer minimalen Temperatur im zentralen Probenraum zwischen Sonotrode und Reflektor zu erkennen. Beim Einschalten des 500-W-Ultraschallgebers kommt es bei Ausprägung eines stehenden Ultraschallfelds zu einer weiteren Temperaturabsenkung von ca. 10 K im zentralen Probenraum. Diese ist auf stärkere (akustische) Konvektion und den Kaltgasfalleneffekt im SUSF zurückzuführen. Kälteres Gas, das sich an den Wänden der Messzelle in unmittelbarer Nähe der Kühlschlangen bildet, wird an den Druckknoten angereichert. Aufgrund der punktuellen Messung durch das Thermoelement lässt sich keine Aussage darüber treffen, ob dies die maximale Temperaturdifferenz in Folge des Ultraschallfelds darstellt.

6.4 IR-spektroskopische Untersuchungen an sekundären und primären Wasserpartikeln - Einfluss von Ultraschall auf Phasenübergänge

In der aufgebauten Messzelle wurden Untersuchungen zur sekundären und primären Partikelbildung in stehenden Ultraschallfeldern anhand von Wasseraerosol und Wasserdampf durchgeführt. Als Beobachtungsmethode wurde die FTIR-Spektroskopie verwendet. Die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt dargestellt. Bei der Interpretation der Ergebnisse ist zu beachten, dass die gemessenen Spektren unterschiedlichen Mittelungen unterliegen: einer zeitlichen und spektralen

(Spektrometereinstellung) sowie einer räumlichen (Position der Partikel in der Messzelle) und einer geometrischen Mittelung (Form- und Größenverteilung der Partikel). Neben Inhomogenitäten in der Temperaturverteilung (Abschnitt 6.3.3) in der Messzelle aufgrund des Kühlsystems und des stehenden Ultraschallfelds sind Verteilungs-, Sedimentations- und Adsorptionsprozesse an Oberflächen der Messzelle und bereits existierender oder sich bildender Partikel zu berücksichtigen. Diese Prozesse hängen von Temperatur- und Dichtegradienten in der Zelle, größenabhängigen Diffusionskoeffizienten, Sedimentations- und Adsorptionsraten der Partikel ab sowie – in Anbetracht des stehenden Ultraschallfelds – von akustischer Konvektion und Agglomeration.

In der Literatur sind IR-spektroskopische Untersuchungen von Wasser und Wasserpartikeln mit verschiedenen Techniken bei unterschiedlichen Experimentbedingungen und mit unterschiedlichen Zielsetzungen belegt. Neben dem Monomerspektrum von Wasser sind die IR-Spektren sehr kleiner Wasserpartikel, sogenannter Cluster, mit $n = 2-20$ Wassermolekülen [Miller 1986], großer Wassercluster mit Durchmessern von 2-4 nm und $n > 1000$ [Huisken 1996, Devlin 2000, Devlin 2001] sowie Spektren von feinem Wasser- und Eisaerosol mit Partikeldurchmessern von ca. 200 nm [Bauerecker 1996, Onasch 1999, Taraschewski 2001, Kessler 2002] und von einigen Mikrometern [Bauerecker 1998a] bis hin zu Spektren makroskopischen Wassertropfen von einigen Millimetern Durchmesser [Cronin 1989] in der Literatur beschrieben.

6.4.1 FTIR-Spektren von Wasseraerosol in stehenden Ultraschallfeldern

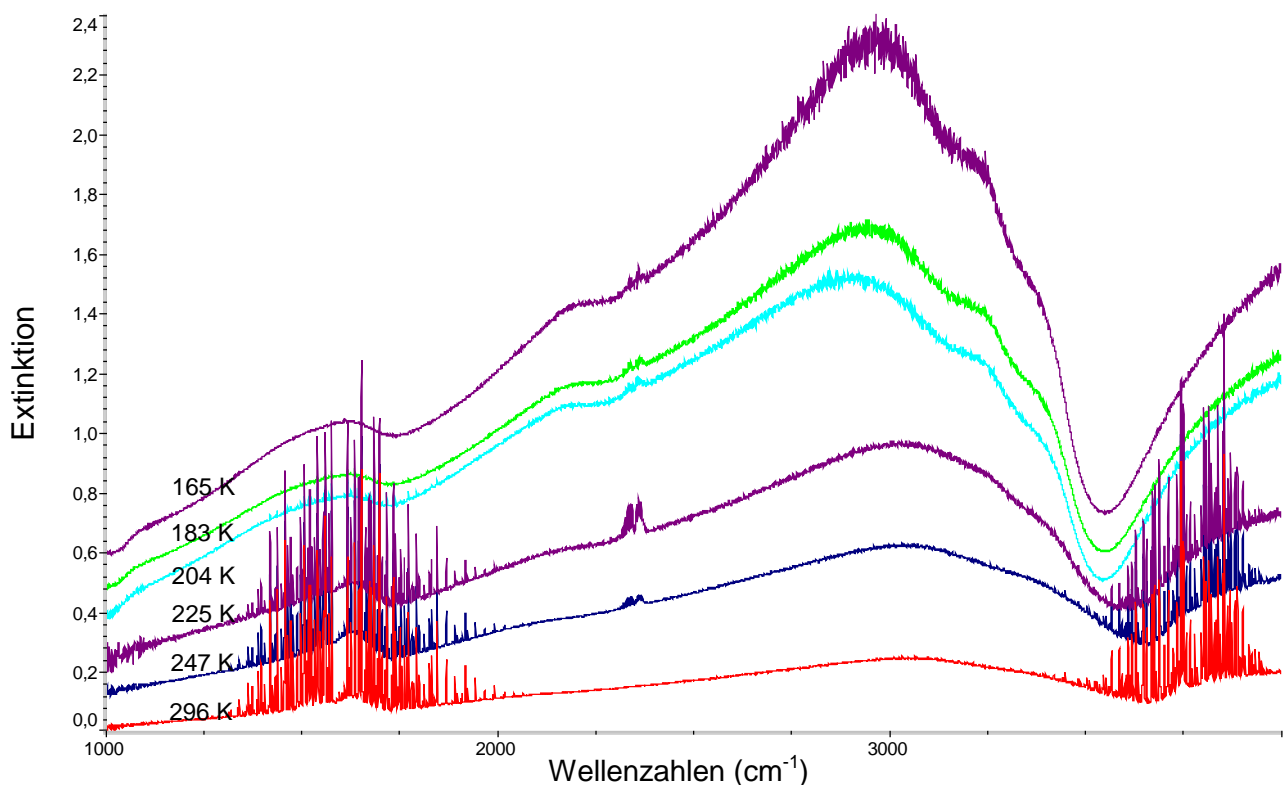
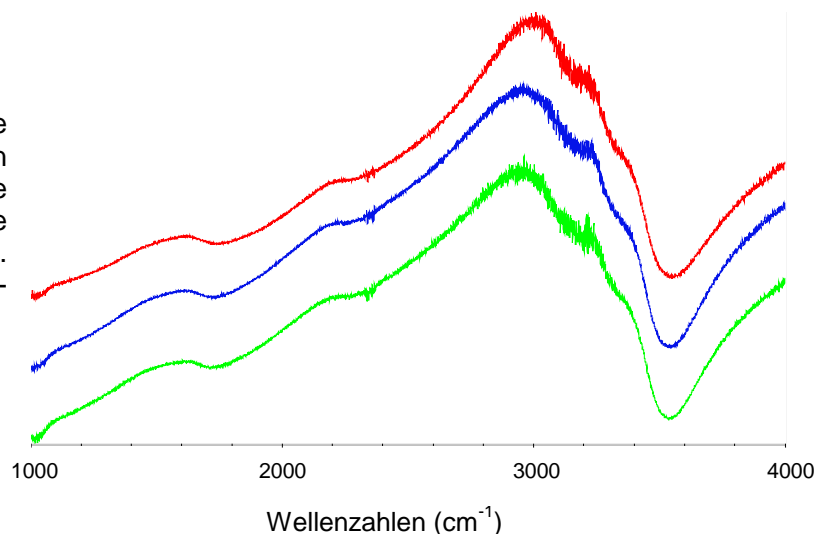


Abb. 6.10: FTIR-Spektren von Wasseraerosol zum Zeitpunkt $t = 0-8$ s nach Beginn des Messgaseinlasses in Abhängigkeit von der Messzellentemperatur im zentralen Probenraum.

Experimentbedingungen: Puffergas: N_2 bei $p_0 = 1020$ hPa, Kühlsystem: ca. 11 L $N_2(g)$ pro Sekunde bei $T \approx 80$ K, Messgas: Wasseraerosol (1-2 μm Tröpfchengröße) in N_2 , absoluter Vordruck: 1200 hPa, Einlassdauer: 8 s (bzw. 45 s bei den Spektren bei 225 K, 247 K und 296 K), Absorptionsweg: 2,11 m, Spektrometerauflösung: $1 cm^{-1}$, Messzeit der Spektren: 8 s ab Beginn des Messgaseinlasses, SUSF: 500-W-Sontrode (20%). (Die Spektren sind um jeweils 0,1 Einheiten der Extinktion gestaffelt. Ordinatenwerte beziehen sich auf das Spektrum bei 296 K.)

Charakteristische FTIR-Spektren von Wasseraerosol in Stickstoff ($p_0 = 1020$ hPa) sind als Funktion der Messzellentemperatur in Abb. 6.10 dargestellt. Die Spektren sind zum Zeitpunkt $t = 0-8$ s nach Beginn des Einlasses von warmen Wasseraerosol in die gekühlte Messzelle und bei eingeschaltetem stehenden Ultraschallfeld aufgenommen. In diesen Spektren zu Versuchsbeginn ergeben sich keine erkennbaren Änderungen im Vergleich zu Kontrollspektren mit und ohne stehendes Ultraschallfeld (Abb. 6.11), so dass bei der Interpretation von Abb. 6.10 der Einfluss des Ultraschallfelds vernachlässigt wurde. Bei Raumtemperatur ist neben starken Monomeranteilen im Spektrum (Rotationsschwingungsbanden bei den Normalschwingungen von Wasser $\nu_1 = 3652$ cm^{-1} , $\nu_2 = 1595$ cm^{-1} und $\nu_3 = 3676$ cm^{-1}) ein breites, relativ strukturloses Absorptionsmaximum bei ca. 3050 cm^{-1} zu erkennen. Dieses ist gegenüber den Monomeranteilen im Spektrum relativ schwach ausgeprägt, was durch die relativ hohe Gleichgewichtskonzentration von Wasserdampf im Aerosol bei 296 K zu erklären ist. Das breite Absorptionsmaximum weist leichte Schultern bei ca. 2100 cm^{-1} , 3200 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} auf.

Abb. 6.11: Extinktionsnormierte Spektren von Wasseraerosol zu Beginn des Messgaseinlasses ($t = 0-8$ s) ohne SUSF (rot) sowie mit SUSF durch die 500-W-Sonotrode bei 20% (blau) bzw. 100% Leistungsabgabe. Die Zellentemperatur betrug 160 K.



Mit abnehmender Zellentemperatur ändert sich die Form des Spektrums zunächst wenig. Auftretende Strukturen bei 2350 cm^{-1} sind auf Verunreinigungen durch Kohlendioxid zurückzuführen. In den Spektren bei Zellentemperaturen von 247 K und 225 K ist im Wesentlichen ein relativer Rückgang im Verhältnis der integralen Extinktion der Monomerphase bei $1200-2100$ cm^{-1} gegenüber der Partikelphase bei $1000-3700$ cm^{-1} von 16% bei 296 K auf 3% bei 225 K zu beobachten. Dieser Rückgang kann durch eine Abnahme des Dampfdrucks bei sinkender Temperatur erklärt werden. Dabei schlägt sich überschüssiger Wasserdampf während der Messung auf den Oberflächen der Zellwände und der bereits existierenden Aerosolpartikel nieder (heterogene Nukleation). Die Monomerphase bleibt aber trotz Temperaturen weit unterhalb des Siede- und Schmelzpunkts von Wasser und Vorliegen heterogener Kondensationskeime deutlich im Spektrum erkennbar. Homogene Nukleation scheint unter den gegebenen Temperatur- und Druckbedingungen und der Anwesenheit heterogener Nukleationskeime weitgehend unterbunden zu sein. Mit abnehmender Temperatur im Bereich von $296-225$ K kommt es zu einer stärkeren Ausprägung der genannten Schultern. Während bei 296 K von reinen, flüssigen Wassertropfchen neben der Monomerphase auszugehen ist, sind in den Spektren bei 247 K und 225 K weitgehend unterkühlte Tropfchen im Aerosol mit kleinen Anteilen fester Partikel anzunehmen. Im Spektrum bei 225 K ist ferner eine Verschiebung des Minimums um ca. 50 cm^{-1} auf 3600 cm^{-1} zu verzeichnen.

In ihrer Form ähneln die Absorptionsspektren des Wasseraerosols im Temperaturbereich von $296-225$ K jenen, die *Cziczo* und *Abbatt* [Cziczo 2000] bei IR-Spektroskopie von wässrigen NaCl-Aerosoltröpfchen (Durchmesser ca. 200 nm) bei 273 K in Stickstoff unter Normaldruck und *Bauer-ecker* und *Neidhart* [Bauer-ecker 1998a] von Eisaerosol mit schmelzenden Partikeln bei Temperaturen von $264-271$ K in feuchter Raumluft erzielten. Bei ersterem war das Maximum blauverschoben bei ca. 3400 cm^{-1} mit einer schwachen Schulter bei 3200 cm^{-1} , während in den Spektren

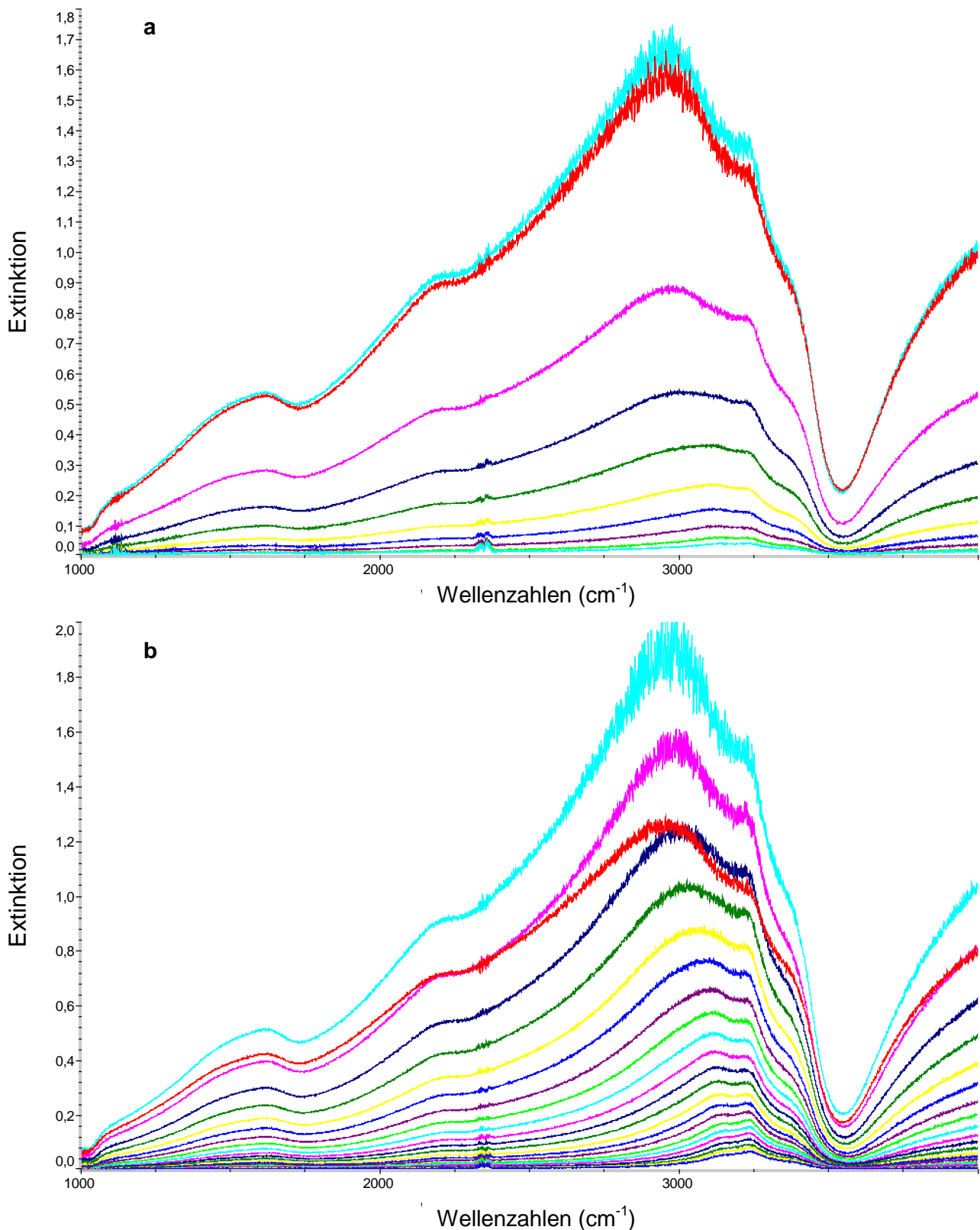


Abb. 6.12: Zeitliche Änderung der IR-Spektren von Wasseraerosol bei 167 K bei eingeschaltetem **(a)** bzw. ausgeschaltetem **(b)** stehenden Ultraschallfeld. Nach dem jeweiligen Anfangsspektrum (rot) zu Beginn des Messgaseinlasses bei $t = 0$ s wurde alle 15 s ein Spektrum aufgenommen. Neben einer kontinuierlichen Intensitätsabnahme ist eine Blauverschiebung des Hauptmaximums zu beobachten.
Experimentbedingungen: Puffergas: N_2 bei $p_0 = 1020$ hPa, Kühlsystem: ca. 11 L $N_2(g)$ pro Sekunde bei $T \approx 80$ K, Zelltemperatur 167 K, Messgas: Wasseraerosol (1-2 μm Töpfchengröße) in N_2 , absoluter Vordruck: 1200 hPa, Einlassdauer 8 s, Absorptionsweg: 2,11 m, Spektrometerauflösung: 1 cm^{-1} , Messzeit der Spektren: 8 s, SUSF: 500-W-Sonotrode (20%) in **(a)** eingeschaltet und in **(b)** ausgeschaltet.

von *Bauerecker* und *Neidhart* das Maximum z. T. stark rotverschoben (ca. 2000 cm^{-1} bei 271 K und ca. 3000 cm^{-1} bei 264 K) war mit Schultern bei ca. 2100 cm^{-1} , 3200 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} , die insbesondere bei niedrigeren Temperaturen ($< 264\text{ K}$) stärker sichtbar wurden. Gemeinsam ist den Spektren allerdings ein Minimum im Bereich der ν_1 - ν_3 -Monomerrotationsschwingungsbande bei $3600\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ und Anstieg der Extinktion zu höheren Wellenzahlen. Letzterer erklärt sich aus dem mit der Wellenzahl ansteigendem Anteil an *Mie*-Streuung an Aerosolpartikeln mit einem Durchmesser $\geq 2,5\text{ }\mu\text{m}$.

Ein qualitativer Sprung in den Spektren von Abb. 6.10 ist bei Temperaturen $\leq 204\text{ K}$ zu erkennen. Der Monomeranteil ist gänzlich verschwunden, während die Partikelanteile deutlich höhere Extinktionswerte mit stärkeren Unterstrukturen im Spektrum aufweisen. Das Hauptmaximum (ca. 2920 cm^{-1} bei 204 K, ca. 2950 cm^{-1} bei 183 K und ca. 2970 cm^{-1} bei 165 K) ist im Gegensatz zu den Spektren bei höherer Temperatur ebenso wie das Minimum bei ca. 3550 cm^{-1} deutlich rotverschoben. Die bei Temperaturen oberhalb 204 K nur ansatzweise in den Spektren auftretenden Schultern bei 2100 cm^{-1} , 3200 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} sind deutlich ausgeprägter und es treten weitere Schultern bei 1080 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} auf. Die Schulter bei 2100 cm^{-1} ist ins Blaue zu 2170 cm^{-1} verschoben.

Das Verschwinden des Monomeranteils erklärt sich durch Desublimation des Wasserdampfs im Aerosol und an den Zellwandungen. Homogene Nukleation sollte bei Anwesenheit von heterogenen Kondensationskeimen eine untergeordnete Rolle spielen.

Neben der Temperaturabhängigkeit der Wasseraerosolspektren ist ihre zeitliche Entwicklung interessant. Hier ergeben sich in den Spektren mit und ohne Ultraschallfeld (Abb. 6.12) erkennbare Unterschiede. Diese sind weniger in den spektralen Strukturen zu finden, als vielmehr in einem deutlich schnelleren Absinken der Gesamtextinktion bei eingeschaltetem Ultraschallfeld. Dieses Verhalten ist in Abb. 6.14 für unterschiedliche Temperaturen dargestellt. Der Rückgang der Gesamtextinktion, der als ein Verschwinden der Partikelphase gedeutet werden kann, hat unterschiedliche Gründe: Zunächst kommt es aufgrund von Sedimentation, Verschwinden der Partikel aus dem IR-Messbereich der Zelle und Niederschlag an den Zellinnenwänden zur Abnahme der Partikelphase. Dieser Rückgang ist auch für andere Messzellen dokumentiert [Taraschewski 2001, Kunzmann 2001, Kessler 2002]. Des weiteren kommt es aufgrund des Ultraschallfelds zu einer temperaturabhängigen Steigerung des Prozesses. Durch das starke, stehende Ultraschallfeld tritt akustische Konvektion auf, die ein Verschwinden der Partikel aus dem Messbereich und Niederschlag der Partikel an den Zellwänden beschleunigt. Die Temperaturabhängigkeit des Prozesses – bei höheren Temperaturen ist ein schnellerer Rückgang zu beobachten – könnte auf einen zusätzlichen Effekt durch akustische Agglomeration hindeuten: Bei tieferen Temperaturen, bei denen der feste gegenüber dem flüssigen Anteil in der Partikelphase überwiegt, agglomerieren die Partikel weniger stark. Da größere Partikel einer stärkeren Sedimentation als kleinere unterliegen, fällt der Abnahme der Partikel bei tieferen Temperaturen weniger deutlich aus.

In der Struktur der Spektren in Abb. 6.12 sind ebenfalls Änderungen mit der Zeit zu beobachten: Zum einen verschiebt sich das anfängliche Hauptmaximum von 2960 cm^{-1} zu 3140 cm^{-1} , zum anderen tritt die Schulter bei 3220 cm^{-1} mit fortschreitender Zeit stärker hervor und wird in Abb. 6.12b nach ca. 240 s zum Hauptmaximum (Abb. 6.13b). Die Schultern bei 1650 cm^{-1} und 2200 cm^{-1} hingegen werden schwächer. Ferner ist eine Abnahme in der spektralen Breite der Absorptionsbande zu erkennen (Abb. 6.13a und b). Dieser kontinuierliche Prozess, der ohne SUSF ausgeprägter ist, liegt wahrscheinlich in der zeitlichen Veränderung der Größenverteilung der spektroskopisch sichtbaren Wasserpartikel in der Messzelle begründet. Hierbei ist in erster Linie Sedimentation der Partikel als Ursache in Betracht zu ziehen. Durch Sedimentations- und Verteilungsprozesse und zusätzlich begünstigt durch akustische Konvektion und Agglomeration werden die größeren Aerosolpartikel schneller ausgewaschen. Die kleineren Eispartikel bleiben länger in der Gasphase suspendiert. Dies führt zu einer Änderung der spektroskopisch gemittelten Größenverteilung der Aerosolpartikel und damit zu einer spektralen Einengung der Absorptionsbande [Bauerecker 1996].

In Abb. 6.13b weist die Absorptionsbande im Spektrum nach 360 s in Lage, Form und Struktur große Ähnlichkeiten zu Spektren von H₂O-Nanopartikeln auf, die von *Taraschewski* [Taraschewski 2001] und *Kessler* [Kessler 2002] bei Temperaturen unterhalb 167 K durch homogene Nukleation aus der übersättigten Dampfphase in einer Kühlzelle bei einem Puffergasdruck von 200 hPa (Helium) erzeugt wurden. Die dabei entstehenden Eispartikel lagen nach Abschätzung von *Taraschewski* in einer Größenordnung von 200-300 nm im Durchmesser. Unter der Voraussetzung, dass in den in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen die Partikelgröße in der Aerosolphase weitgehend monodispers um einen Mittelwert von 1-2 µm verteilt ist, deutet die Ähnlichkeit der Spektren darauf hin, dass es trotz dem Vorliegen heterogener Kondensationskeime im Aerosol auch hier zur Bildung von Eispartikeln aus der gesättigten bzw. übersättigten Dampfphase durch homogene Nukleation kommt. Grundsätzlich begünstigt stärkere Übersättigung bei niedrigeren Temperaturen die Bildung kleinerer Partikel durch homogene Nukleation [Clapp 1995] (Abschnitt 6.2). Diese wesentlich kleineren Eispartikel unterliegen weniger stark einer Sedimentation. Sie bleiben dadurch länger in der Gasphase suspendiert und treten erst später in den Spektren stärker hervor. Durch akustische Konvektion ist dieser Prozess in Experimenten mit SUSF weniger ausgeprägt als in Experimenten ohne SUSF (Abb. 6.13a und b).

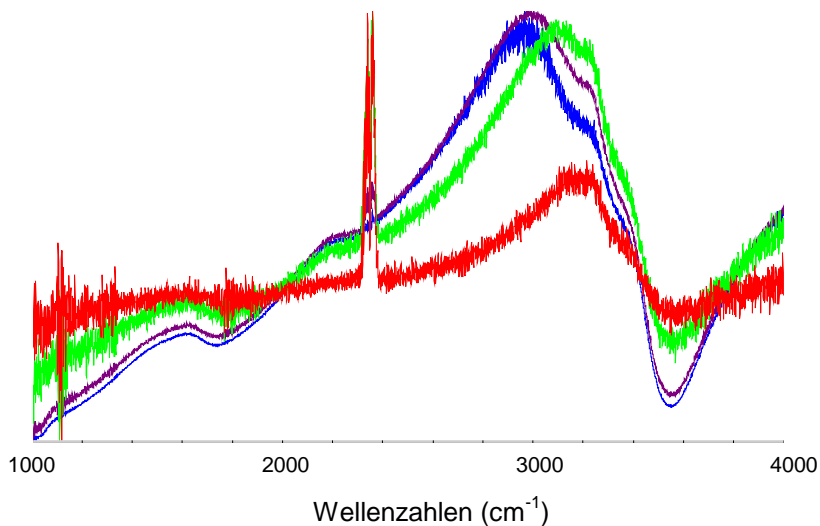


Abb. 6.13a: Extinktionsnormierte Spektren zum Zeitpunkt $t = 0$ s (blau), $t = 60$ s (violett), $t = 120$ s (grün) und $t = 150$ s (rot) nach Experimentbeginn bei einer Zelltemperatur von 167 K mit SUSF (Abb. 6.12a).

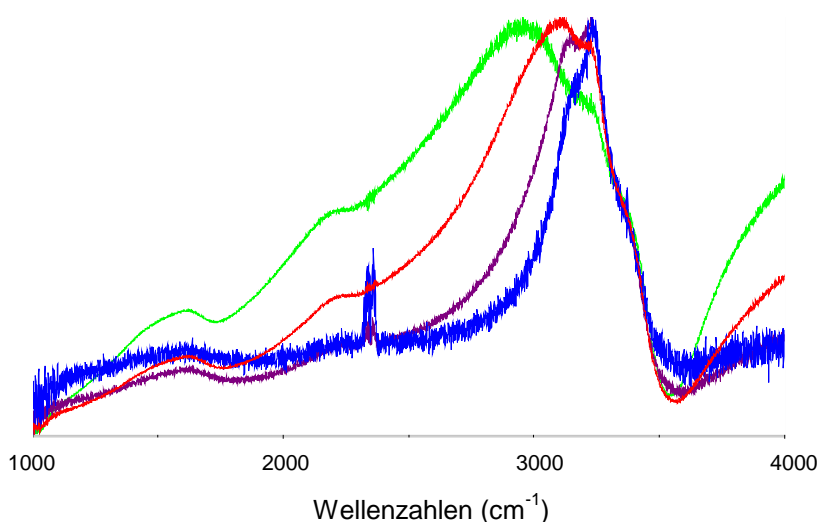
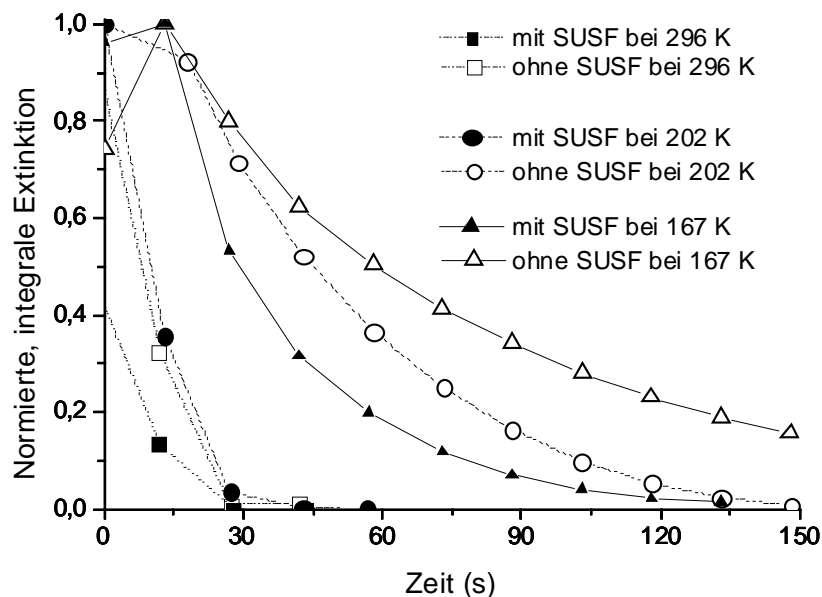


Abb. 6.13b: Extinktionsnormierte Spektren zum Zeitpunkt $t = 0$ s (grün), $t = 120$ s (rot), $t = 240$ s (violett) und $t = 360$ s (blau) nach Experimentbeginn bei einer Zelltemperatur von 167 K ohne SUSF (Abb. 6.12b).

Die Veränderungen in der Unterstruktur der Spektren (Lage und Ausprägung der Maxima und Schultern) wird durch eine veränderte Struktur der Wasserpartikel hervorgerufen. Eisaerosol, das von *Bauerecker* und *Neidhart* [Bauerecker 1998a] untersucht worden ist, wies mit abnehmender Temperatur verstärkte Unterstrukturen im IR-Spektrum auf, die eventuell mit einer Phasen-

umwandlung flüssig-fest erklärt werden können. *Kessler* [Kessler 2002] berichtete ebenfalls bei der Desublimation von Wasserpartikeln aus Wasserdampf in einer Kühlzelle bei 167 K und 200 hPa von einer starken Temperaturabhängigkeit der Struktur im Absorptionsspektrum der Wasserpartikel mit einem Bifurkationspunkt im Hauptmaximum: Bei um einige zehntel Grad höheren Temperaturen überwog das Maximum bei 3150 cm^{-1} im Gegensatz zum Maximum von 3220 cm^{-1} bei leicht kälteren Temperaturen. Ähnliche Tendenzen in der Veränderung der Unterstruktur der Absorption werden in den Untersuchungen mit Wasserdampf beobachtet (s. Abschnitt 6.4.2).

Abb. 6.14: Abnahme der integralen Extinktion durch Wasseraerosole bei unterschiedlichen Temperaturen und ein- bzw. ausgeschaltetem Ultraschallfeld.



6.4.2 FTIR-Spektren von Wasserdampf in stehenden Ultraschallfeldern

Ebenso wie Wasseraerosol wurde Wasserdampf bei unterschiedlichen Messzellentemperaturen und bei ein- bzw. ausgeschaltetem stehenden Ultraschallfeld mit Hilfe der Pulstechnik eingeleitet. Charakteristische FTIR-Spektren zum Zeitpunkt $t = 0-8\text{ s}$ nach Messgaseinlass und bei einem Zellendruck von $p_0 = 1020\text{ hPa}$ (Stickstoff) sind als Funktion der Messzellentemperatur in Abb. 6.15 dargestellt. Ein Einfluss auf die Anfangsspektren durch das Ultraschallfeld konnte hier nicht festgestellt werden. In den Spektren bei Temperaturen oberhalb 213 K dominieren die Rotations-schwingungsbanden der Deformations- und Streck-schwingungen des Wassermomomers. Absorptionen bei 2350 cm^{-1} treten durch Verunreinigungen von Kohlendioxid auf. Eine weitere Verunreinigung ist in den Spektren bei ca. 2430 cm^{-1} und bei $T \leq 205\text{ K}$ ersichtlich. Hierbei handelt es sich um Verunreinigungen durch HDO oder D_2O in der sich bildenden Partikelphase (OD-Streck-schwingung in HDO-/ D_2O -Nanopartikeln liegt bei ca. 2450 cm^{-1} [Kessler 2002]), die aus dem Messgaseinlasssystem und dessen Verwendung aus vorhergehenden, anderen Arbeiten resultieren.

In den Spektren bei 213 K in Abb. 6.15 a und b sind erste Anzeichen einer Partikelphase durch breitbandige Absorption bei $2050-3250\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Deutlich treten typische spektrale, durch Wasserpartikel verursachte Anteile in den Spektren bei $T \leq 206\text{ K}$ hervor. Wie insbesondere aus extinktionsnormierten Spektren in Abb. 6.16 ersichtlich, durchlaufen die Partikelanteile in den Spektren eine temperaturabhängige Veränderung in der Struktur, die der zeitlichen Änderung in den Spektren von Wasseraerosol bei Messzellentemperaturen von 167 K entspricht (Abb. 6.13). Das Hauptmaximum verschiebt sich bei abnehmender Temperatur zunächst von 3050 cm^{-1} bei 206 K auf 3140 cm^{-1} bei 191 K . Bei $T \leq 185\text{ K}$ wird dann die Schulter bei 3240 cm^{-1} zum Hauptmaximum der Absorption. Weitere Schultern sind bei 1650 cm^{-1} , 2240 cm^{-1} und 3380 cm^{-1} ersichtlich. Ferner ist in den Spektren bei $185\text{ K} \leq T \leq 213\text{ K}$ ein Anstieg der Absorption oberhalb 3600 cm^{-1} erkennbar.

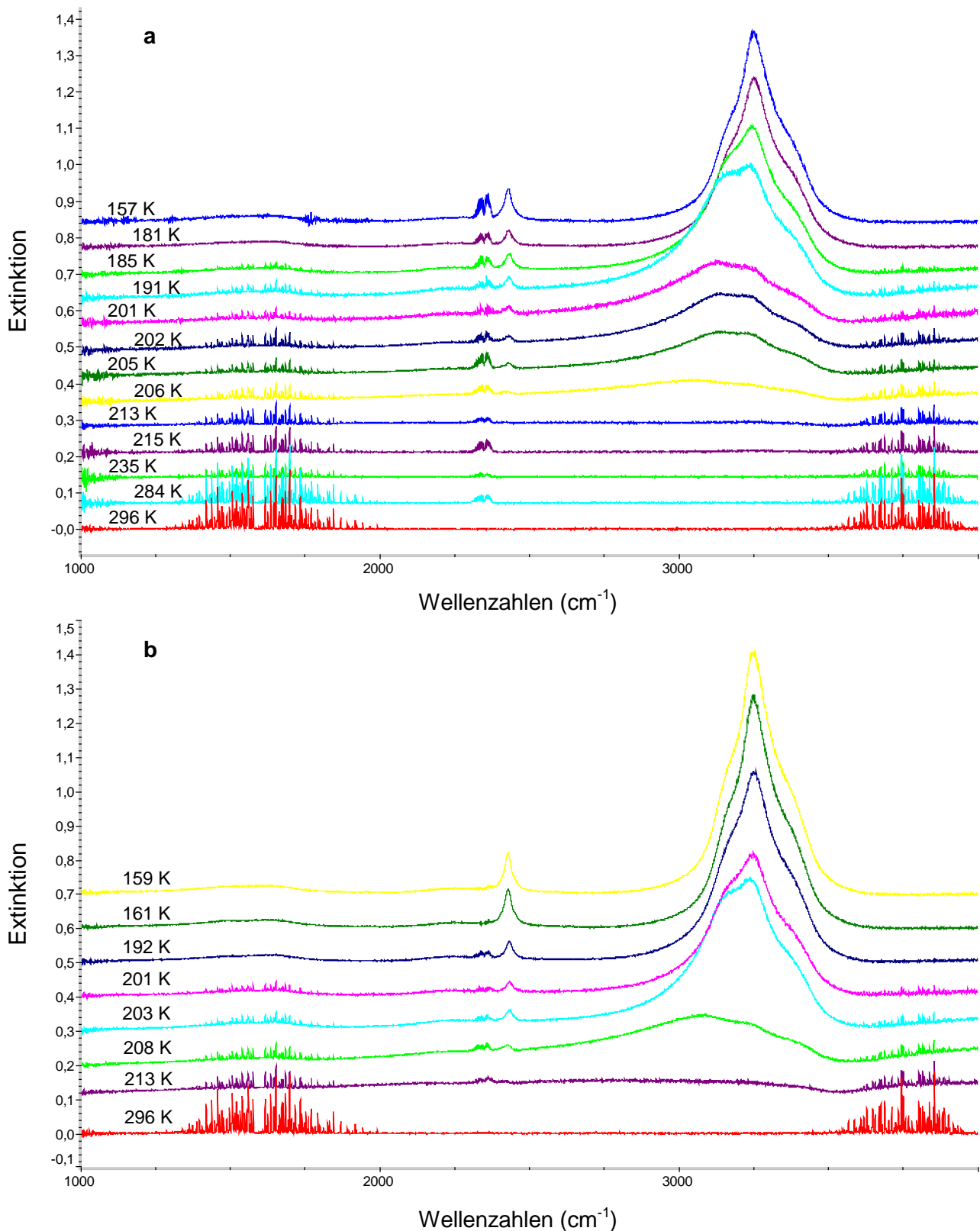
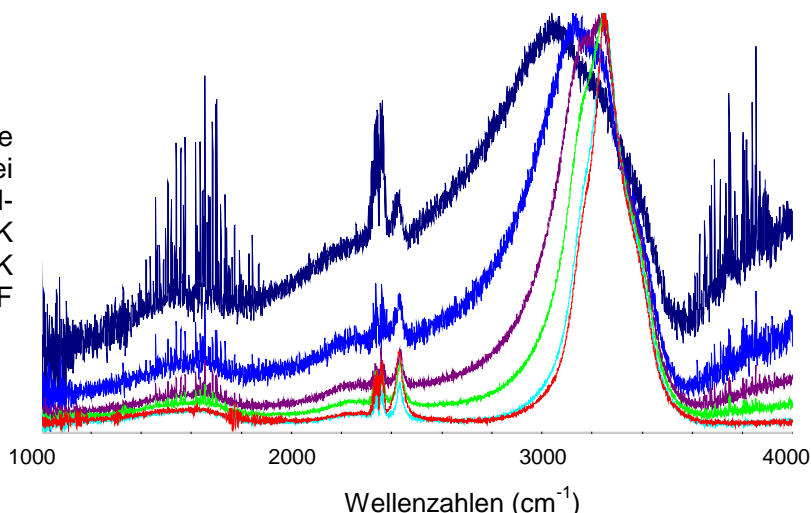


Abb. 6.15: FTIR-Spektren von Wasserdampf zum Zeitpunkt $t = 0-8$ s nach Messgaseinlass in Abhängigkeit der Messzellentemperaturen im zentralen Probenraum mit **(a)** und ohne **(b)** eingeschaltetem stehenden Ultraschallfeld.

Experimentbedingungen: Puffergas: N_2 bei $p_0 = 1020$ hPa, Kühlsystem: ca. 11 L $N_2(g)$ pro Sekunde bei $T \approx 80$ K, Messgas: Wasserdampf in N_2 (Kryostatentemperatur: 293 K), absoluter Vordruck: 2000 hPa, Einlasspuls von 100 ms, Absorptionsweg: 2,11 m, Spektrometerauflösung: 1cm^{-1} , Messzeit der Spektren: 8 s ab Beginn des Messgaseinlass, SUSF: 500-W-Sonotrode (20%) in **(a)** eingeschaltet und in **(b)** ausgeschaltet. (Die Spektren sind um jeweils 0,07 Einheiten der Extinktion gestaffelt. Ordinatenwerte beziehen sich auf das Spektrum bei 296 K.)

Bei noch tieferen Temperaturen kommt es im IR-Spektrum von Wasserpartikeln unter vergleichbaren Bedingungen zu einer weiteren spektralen Struktur bei ca. 3690 cm^{-1} [Rowland 1991, Taraschewski 2001, Kessler 2002]. Diese Absorptionsbande beruht auf der Streckschwingung nicht abgesättigter H-Atome an der Oberfläche fester Eispartikel. Als Oberflächenphänomen nimmt dieser Effekt mit abnehmender Partikelgröße zu [Kessler 2002, Bauerecker 2002]. Die sogenannte *OH-Dangling*-Schwingung tritt bei Partikelbildung durch homogene Nukleation erst unterhalb von 140 K auf.

Abb. 6.16: Extinktionsnormierte Spektren zum Zeitpunkt $t = 0\text{--}8\text{ s}$ bei Temperaturen von $T = 206\text{ K}$ (dunkelblau), $T = 201\text{ K}$ (blau), $T = 191\text{ K}$ (violett), $T = 185\text{ K}$ (grün), $T = 181\text{ K}$ (türkis) und $T = 157\text{ K}$ (rot) ohne SUSF aus Abb. 6.15 a.



Die spektrale Breite der Absorptionsbande nimmt aufgrund der kleineren, sich bei der homogenen Nukleation bildenden Partikel mit sinkender Messzellentemperatur ab. Sie ist bei konstanter Temperatur im Gegensatz zur Breite der Absorptionsbande in den Spektren der Wasseraerosolpartikeln in Abschnitt 6.4.2 invariant bezüglich einer zeitlichen Entwicklung. Die einsetzende Partikelbildung unter den gegebenen Experimentbedingungen kann aus Abb. 6.17 bei einer Temperatur von $T = (202 \pm 0,5)\text{ K}$ abgeschätzt werden. Diese Temperatur liegt damit deutlich oberhalb einer Temperatur von 167 K, bei der *Kessler* [Kessler 2002] die Desublimation von Wasserpartikeln durch homogene Nukleation aus der Dampfphase in einer Kühlzelle beobachtete. Allerdings wurden diese Untersuchungen bei einem Puffergasdruck (Helium) von 200 hPa durchgeführt. Eine Bifurkation in der Absorption ist – ähnlich wie bei *Kessler* [Kessler 2002] – bei Temperaturen knapp unterhalb der einsetzenden Partikelbildung ersichtlich. Der spektrale Verstärkungsfaktor, d. h. das Verhältnis von integraler Absorption der Nanopartikel zu der der Monomere, liegt nach Abb. 6.16 bei 17,1. Zu ähnlichen Verstärkungsfaktoren bei der Bildung von Eispartikeln aus der gesättigten Gasphase bei 167 K kam *Kessler* [Kessler 2002].

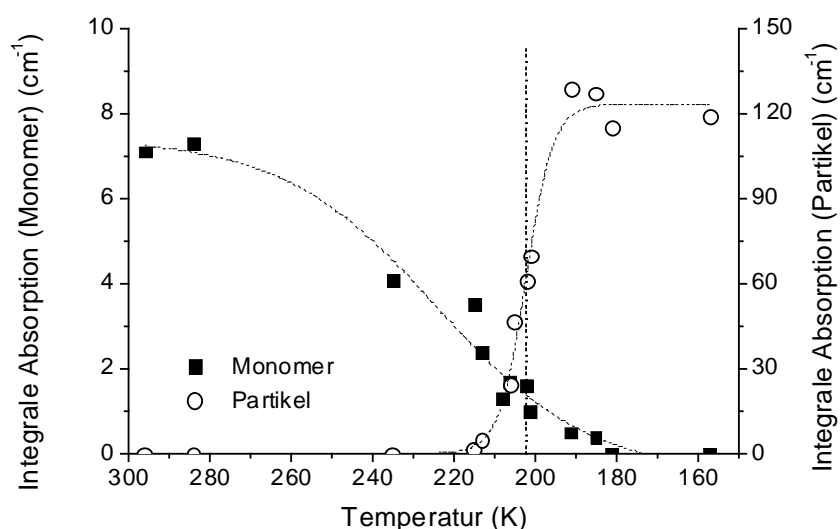


Abb. 6.17: Integrale Absorption der Monomeranteile ($1250\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$) und Partikelanteile ($2500\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$) in den Spektren aus Abb. 6.15 a. Die Daten wurden mit Hilfe eines *Sigmoider-Fit*⁴¹ angepasst.

⁴¹ Der *Sigmoider (Boltzmann)*-Fit wurde mit Hilfe der Software *Microcal™ ORIGIN®*, Version 6.0, von Microcal Software, Inc., One Roundhouse Plaza, Northhampton, MA 01060, USA, <http://www.microcal.com>, durchgeführt.

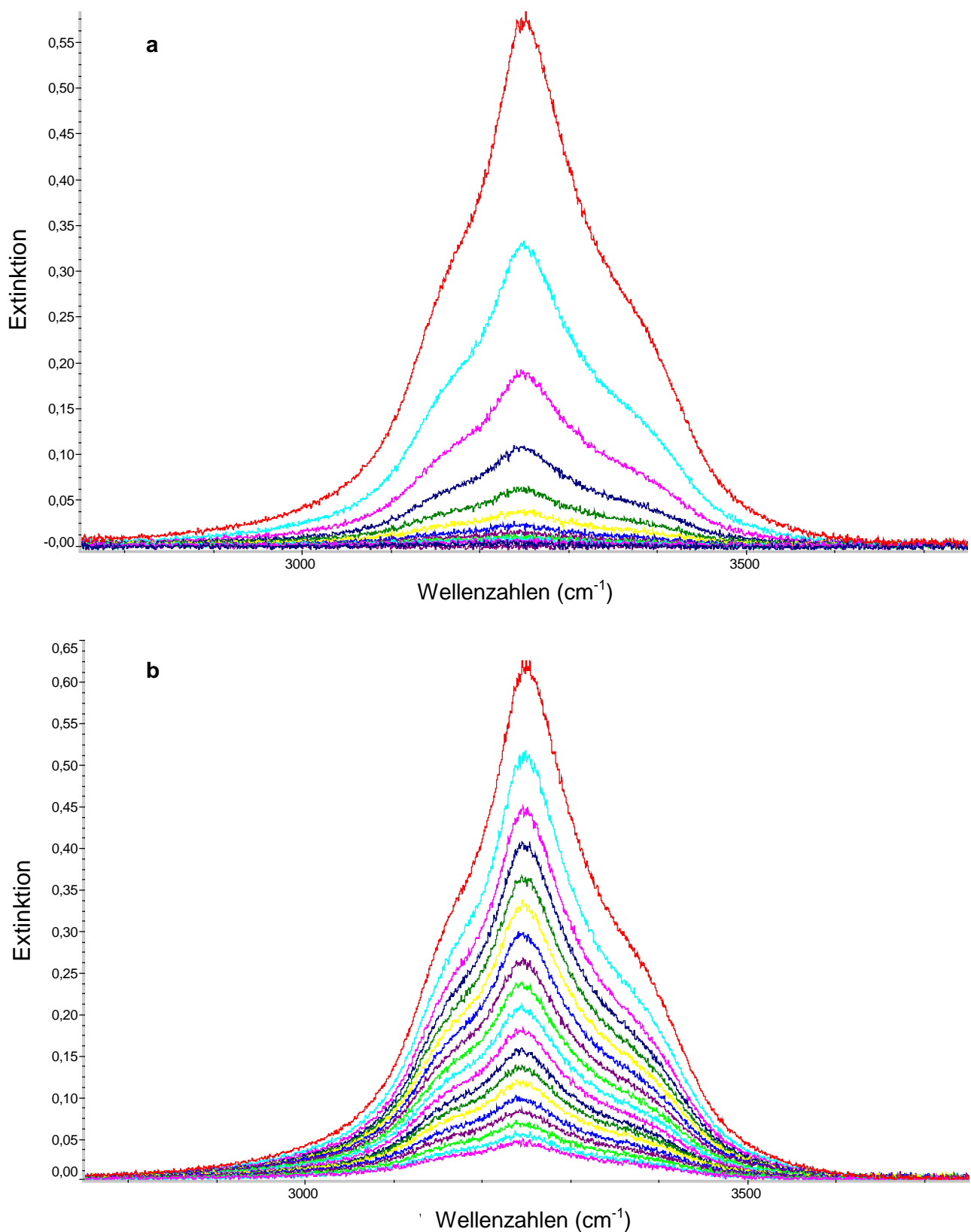
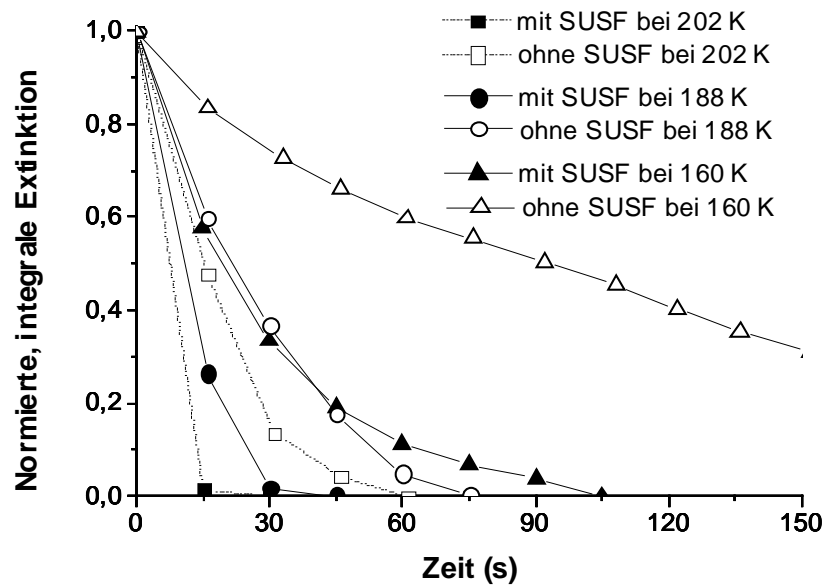


Abb. 6.18: Zeitliche Änderung der IR-Spektren von Wasserdampf bei 160 K bei eingeschaltetem **(a)** bzw. ausgeschaltetem **(b)** stehenden Ultraschallfeld. Nach dem jeweiligen Anfangsspektrum (rot) zu Beginn des Messgaseinlasses bei $t = 0$ s wurde alle 15 s ein Spektrum aufgenommen.

Experimentbedingungen: Puffergas: N_2 bei $p_0 = 1020$ hPa, Kühlsystem: ca. 11 L $N_2(g)$ pro Sekunde bei $T \approx 80$ K, Zelltemperatur 160 K, Messgas: Wasserdampf in N_2 (Kryostatentemperatur 293 K), absoluter Vordruck: 2000 hPa, Einlasspuls 100 ms, Absorptionsweg: 2,11 m, Spektrometerauflösung: 1 cm^{-1} , Messzeit der Spektren: 8 s, SUSF: 500-W-Sonotrode (20%) in **(a)** eingeschaltet und in **(b)** ausgeschaltet.

Abb. 6.19: Abnahme der integralen Extinktion durch Wasserpartikel bei unterschiedlichen Temperaturen und ein- bzw. ausgeschaltetem Ultraschallfeld.



Der Einfluss des stehenden Ultraschallfelds wird abermals an der zeitlichen Entwicklung der Partikelspektren deutlich (s. Abb. 6.18 und 6.19). Durch die erhöhte akustische Konvektion und mögliche akustische Agglomeration kommt es mit eingeschaltetem Ultraschallfeld und bei höheren Temperaturen zu einer schnelleren Abnahme der integralen Extinktion durch die Partikelphase. Primäre Partikelbildung aufgrund des stehenden Ultraschallfelds konnte nicht direkt nachgewiesen werden. Einzig die zusätzliche Erniedrigung der Temperatur um um ca. 10 K durch den Kaltgasfalleneffekt im zentralen Probenraum der Messzelle (s. Abschnitt 6.3.4) begünstigte die Partikelbildung. Im Rahmen der Genauigkeit der Temperaturmessung mit Hilfe des Thermoelements konnte kein Unterschied zur Partikelbildung bei gleicher Messzellentemperatur ohne Ultraschallfeld und Kaltgasfalleneffekt festgestellt werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit, die im Kontext physikalisch-chemischer Fragestellungen beim Einsatz der Ultraschalltechnik in der Umwelt- und Atmosphärenforschung entstanden sind, waren Untersuchungen zur Anreicherung schwerer Gase in stehenden Ultraschallfeldern, zu Verdampfungsprozessen akustisch levitierter Tropfen und zur Beeinflussung der primären und sekundären Partikelbildung in stehenden Ultraschallfeldern. Die erzielten Fortschritte in den einzelnen Bereichen sollen im Folgenden zusammengefasst sowie weiterführende Fragestellungen und Perspektiven skizziert werden.

Die Anreicherung kalter Gase in den Druckknoten eines intensiven, stehenden Ultraschallfelds, der sogenannte Kaltgasfalleneffekt [Bauerecker 1998a und b], wurde hinsichtlich des sich ausprägenden Temperaturfelds im SUSF und seiner Abhängigkeit vom Schallpegel und vom Zufluss kalten Gases ins stehende Ultraschallfeld eingehender charakterisiert. Hierzu wurden im Vorfeld verschiedene Methoden der Schallfeldkalibrierung vorgestellt sowie Experimente zu Temperatureffekten in stehenden Ultraschallfeldern durchgeführt. Mit den vorgestellten Methoden ist im Bereich zwischen 165 und 175 dB mit einer Unsicherheit von $\pm 1,5$ dB eine Bestimmung der Schallpegel möglich. Darüber hinaus konnte experimentell gezeigt werden, dass der Kaltgasfalleneffekt auf einem Dichtephänomen beruht: Gase, die schwerer als das umgebende Trägergas sind, können in den Druckknoten eines intensiven stehenden Ultraschallfelds angereichert werden. Gase mit einer geringeren Dichte als das umgebende Trägergas werden hingegen aus dem SUSF herausgedrängt. Eine theoretische Interpretation dieses Effekts, die an anerkannte Modelle zum Verhalten unterschiedlicher fluider Medien an Phasengrenzen und unter Einwirkung von Ultraschall sowie zur akustischen Levitation anknüpfen, konnte gegeben werden. Sie erlauben sowohl qualitative wie auch quantitative Aussagen über den Effekt.

Aus den Untersuchungen zu Verdampfungsprozessen akustisch levitierter Tropfen, in denen u. a. IR-Thermographie zur berührungslosen Temperaturbestimmung eingesetzt wurde, konnten neben einer quantitativen Beschreibung des Prozesses insbesondere physikalisch-chemische Daten verwendeter organischer Lösungsmittel abgeleitet werden. Hervorzuheben ist hier die Bestimmung von IR-Emissionskoeffizienten, Verdampfungstemperaturen und Verdampfungskonstanten von reinen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen sowie binäre Gasdiffusionskoeffizienten. Experimente mit atmosphärisch relevanten, konzentrierten Elektrolytlösungen führten zu einer Beschreibung der berührungslosen Tropfenverdampfung dieser Lösungen in feuchter Raumluft unter Umgebungsbedingungen. Dabei konnten unterschiedliche Kristallisationsmechanismen von Tropfen gesättigter Salzlösungen charakterisiert werden. Eine Steuerung und Manipulation der Tropfenverdampfung war mit der Implementierung eines Verfahrens zur Herstellung und Charakterisierung von molekularen Tensidbeschichtungen, sogenannte Monolayer, an der Grenzschicht Wasser/Luft auf akustisch levitierten Tropfen möglich. Aus diesen Untersuchungen konnten wichtige Parameter bei der Beschreibung von Monolayern quantitativ ermittelt werden, wie z. B. der relative Permeationswiderstand und die pro Molekül zur Verfügung stehende Fläche beim Phasenübergang. Die Werte zeigen gute Übereinstimmung mit Literaturwerten.

Sekundäre Partikelbildung in stehenden Ultraschallfeldern durch akustische Agglomeration wurde anhand von Wasseraerosol, Zigarettenrauch und Eisaerosol untersucht. Dabei entstanden aus Aerosolpartikeln von einigen Mikrometern Durchmesser makroskopische Tropfen bzw. Partikeln von einigen Millimetern Größe in den Druckknoten des SUSFs. Entscheidend bei diesem Prozess sind Flüssigkeitsfilme (*quasi-liquid-layers*) auf den Oberflächen der primären Aerosolpartikel, durch die eine Agglomeration der Partikel begünstigt wird. Geleitet von der Frage, ob auch primäre Partikelbildung durch Ultraschall beeinflussbar ist, wurde eine temperatur- und druckvariable Messzelle zur Untersuchung von Partikelbildung in stehenden Ultraschallfeldern konzipiert und aufgebaut. Erste Ergebnisse wurden bei Untersuchungen mit Hilfe der FTIR-Spektrometrie zur

primären und sekundären Partikelbildung aus Wasseraerosol und Wasserdampf in der Messzelle erzielt. Hierbei konnte der Phasenübergang flüssig/fest anfänglich flüssiger Wasserpartikel, die heterogene und homogene Nukleation von Eisaerosol aus der gesättigten Wasserdampfphase sowie eine Änderung in der Größenverteilung durch Sedimentation, Konvektion und Agglomeration beobachtet werden. Abgesehen von einer Temperaturabsenkung im zentralen Probenraum der Messzelle durch das SUSF (Kaltgasfalleneffekt) konnte ein direkter Einfluss des Ultraschallfelds auf die primäre Partikelbildung im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden.

Aus den dargestellten Untersuchungen und den erzielten Ergebnissen in den unterschiedlichen Schwerpunkten dieser Arbeit leiten sich verschiedene Fragestellungen und Perspektiven ab. Voraussetzung für anschließende Arbeiten ist die Fertigstellung und Weiterentwicklung der beschriebenen Messzelle. Sie ermöglicht durch einen modularen Aufbau zum einen Experimente unter definierten und über einen weiten Bereich einstellbaren Randbedingungen (Druck, Temperatur, Zusammensetzung des Trägermediums, definierte Probenzugabe), zum anderen den Einbau verschiedener Schall- und Ultraschallgeber unterschiedlicher Frequenz und Leistung. Von den vorgesehenen optischen Beobachtungsmethoden wurde in dieser Arbeit bisher nur die FTIR-Spektroskopie implementiert. Die Laserspektroskopie sowie das CCD-Kamerasystem konnten noch nicht in den Aufbau der Messzelle integriert werden. Durch den Einsatz dieser Methoden sollte eine genauere Charakterisierung der Partikelbildung möglich sein. Darüber hinaus ist die Messzelle für Experimente zur akustischen Levitation unter definierten Randbedingungen vorgesehen. Dies ist insbesondere für weitere Untersuchungen zum Kristallisationsmechanismus bei der Tropfenverdampfung von gesättigten Salzlösungen von Bedeutung.

Bei der Anreicherung schwerer Gase in den Druckknoten stehender (Ultra-) Schallfelder ist eine weitere Optimierung der Anreicherungsbedingungen notwendig. Dies schließt Experimente bei Schallpegeln im Bereich von 120-160 dB sowie bei unterschiedlichen, insbesondere niedrigen Frequenzen im Kilohertzbereich ein. Zu niedrigen Frequenzen ist bedingt durch einen zunehmenden Abstand der Druckknoten im stehenden Schallfeld ein Anstieg in der axialen Ausdehnung der Dichte- bzw. Kaltgasfallen zu erwarten. Darüber hinaus sollten Untersuchungen durchgeführt werden, inwiefern sich der Effekt zur Separation von Gasen oder zur Isotopenanreicherung ausnutzen lässt. Eine mögliche, technische Anwendung des Effekts besteht in dessen Ausnutzung zur Einstellung definierter Gas- und Temperaturbedingungen bei der berührungslosen, akustischen Levitation und miniaturisierten, offenen Gasreaktoren.

Weiterführende Untersuchungen zur Tropfenverdampfung sind mit Hilfe der neuen Messzelle möglich: Sie erlauben eine genauere Bestimmung physikalischer Größen (Tropfentemperatur, Verdampfungskonstante, binärer Gasdiffusionskoeffizient) sowie eine bessere Charakterisierung von Kristallisationsmechanismen bei der Tropfenverdampfung gesättigter Salzlösungen unter definierten, äußeren Randbedingungen (Umgebungstemperatur, Druck, relative Feuchte). Damit sollte unter Ausschluss heterogener Prozesse bei der berührungslosen, akustischen Levitation eine Bestimmung von Effloreszenz- und Deliqueszenzpunkten möglich sein. Des weiteren ermöglicht die Temperierbarkeit der Messzelle die Beobachtung der spontanen Kristallisation unterkühlter, reiner Wassertropfen durch homogene Keimbildung und unter Ausschluss von Wandeffekten. Mit Hilfe der neuen Messzelle sind darüber hinaus Experimente zur Tropfen- und Partikelexposition in definierten Gasumgebungen möglich. Damit können Verteilungs- und Transportprozesse zwischen der flüssigen/festen Partikelphase und der umgebenden Gasatmosphäre untersucht werden. Im Hinblick auf atmosphärische Fragestellungen sind hier u. a. Experimente mit organischen Spurenstoffen, z. B. *persistent organic pollutants* (POPs)⁴² [Ritter 1995, Schlottmann 2001, Luthardt 2001], an Oberflächen von Tropfen, Partikeln und Aerosolen von Interesse.

⁴² Unter POPs werden langlebige, organische Umweltgifte zusammengefasst, die nach Schlottmann [Schlottmann 2001] die Kriterien Persistenz, Bioakkumulation, Ferntransport und Toxizität erfüllen müssen. Z. Zt. umfasst die Gruppe 12 halogenierte und nur gering in Wasser lösliche Substanzen („dirty dozen“): polychlorierte Dibenzo(p)dioxine (PCDD)

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Erzeugung und Charakterisierung von Monolayern auf akustisch levitierten Tropfen als neues Verfahren einschließlich quantitativer Bestimmung wichtiger Größen etabliert werden. Die Fortführung dieser Experimente ist insbesondere unter technischen Aspekten von Interesse. Eine Stabilisierung und Aushärtung durch UV-Polymerisation der gebildeten Monolayer, wie sie bereits im Rahmen dieser Arbeit in Experimenten mit Polyisopren versucht wurde, kann zu einer Kapselung der eingeschlossenen Flüssigkeit [Amarouchene 2001] mit vielseitig vorstellbaren technischen Anwendungen führen. Hierbei ist die Implementierung geeigneter Methoden zur Charakterisierung von Oberflächenstrukturen auf den levitierten Tropfen/Partikeln wünschenswert.

Die begonnenen Arbeiten zur Partikelbildung in stehenden Ultraschallfeldern können unter verschiedenen Randbedingungen mit Hilfe der Messzelle weitergeführt werden. Aufschlussreich wären hier Experimente zur Temperaturabhängigkeit der sekundären Partikelbildung durch akustische Agglomeration aus Wasser- bzw. Eisaerosol im Hinblick auf die Ausprägung von Flüssigkeitsfilmen auf der Oberfläche der Eispartikel. Der Einfluss von Ultraschall auf die primäre Partikelbildung bedarf einer weiteren, genaueren Untersuchung. Neben grundlegenden Ergebnissen zur Nukleation aus der übersättigten Gasphase sowie Struktur und Zustand der sich bildenden Partikel sind durch Ultraschall ggf. neuartige Effekte bei der primären Partikelbildung zu erwarten. Bei ausreichender Zeitauflösung der optischen Beobachtungsmethoden ließe sich aufgrund der periodischen, adiabatischen Kompression und Expansion im Schallfeld ggf. ein wechselseitiger Auf- und Abbau der Partikelphase beobachten.

8 Literaturverzeichnis

- [Amarouchene 2001] Y. Amarouchene, G. Cristobal, H. Kellay: *Noncoalescing drops*, Physical Review Letters **87**(20) (2001), 2061041-2061044
- [Atkins 1990] P. W. Atkins: *Physikalische Chemie*, zweiter korrigierter Nachdruck der 1. Auflage 1987, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990
- [Barmatz 1985] M. Barmatz, P. Collas: *Acoustic radiation on a sphere in plane, cylindric and spherical standing wave fields*, The Journal of the Acoustical Society of America **77** (1985), 926-945
- [Barnes 1986] G. T. Barnes: *The effects of monolayers on the evaporation of liquids*, Advances in Colloid Interface Sciences **25** (1986), 89-200
- [Bauerecker 1996] S. Bauerecker, F. Taucher, C. Weitkamp, H. K. Cammenga: *Multireflexion flow-cooling cell for IR spectroscopy of supercooled gases*, in SPIE Proceedings *Application of Tunable Diode and Other Infrared Sources for Atmospheric Studies and Industrial Process Monitoring* **2834** (1996), 257-261
- [Bauerecker 1998a] S. Bauerecker, B. Neidhart: *Formation and growth of ice particles in stationary ultrasonic fields*, Journal of Chemical Physics **109**(10) (1998), 3709-3712
- [Bauerecker 1998b] S. Bauerecker, B. Neidhart: *Cold gas traps for ice particle formation*, Science **282** (1998), 2211-2212
- [Bauerecker 1998c] unveröffentlichte Ergebnisse
- [Bauerecker 2000] persönliche Mitteilungen
- [Bauerecker 2001] S. Bauerecker, M. Taraschewski, C. Weitkamp, H. K. Cammenga: *Liquid-helium temperature long-path infrared spectroscopy of molecular clusters and supercooled molecules*, Review of Scientific Instruments **72**(10) (2001), 3946-3955
- [Bauerecker 2002] persönliche Mitteilungen
- [Bayazitoglu 1995] Y. Bagazitoglu, G. F. Mitchell: *Experiments in acoustic levitation: surface tension measurements of deformed drops*, Journal of Thermophysics and Heat **9**(4) (1995), 694-701
- [Beggerow 1976] G. Beggerow: *Mischungs- und Lösungswärmen*, in *Landolt-Bernstein NS IV/2 (Makroskopische und technische Eigenschaften der Materie)*, K. Schäfer (Editor), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1976
- [Brandt 1935] O. Brandt, H. Freund: *Über die Aggregation von Aerosolen mittels Schallwellen*, Zeitschrift der Physik **94**(5-6) (1935), 348-355
- [Brandt 1936] O. Brandt, E. Hiedemann: *The aggregation of suspended particles in gases by sonic and supersonic waves*, Transaction of the Faraday Society **32**(184) (1936), 1101-1110
- [Braun 2001] C. Braun, U. K. Krieger: *Two-dimensional angular light-scattering in aqueous NaCl single aerosol particles during deliquescence and efflorescence*, Optics Express **8**(6) (2001), 314-321
- [Brenner 2002] M. P. Brenner, S. Hilgenfeld, D. Lohse: *Single bubble sonoluminescence*, Review of Modern Physics **74** (2002), 425-484
- [Bücks 1933] K. Bücks, H. Müller: *Über einige Beobachtungen an schwingenden Piezoquarzen und ihren Schallfeldern*, Zeitschrift für Physik **84** (1933), 75-86
- [Chan 1992] C. K. Chan, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld: *Water activities of $\text{NH}_4\text{NO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solutions*, Atmospheric Environment **26A**(9) (1992), 1661 – 1673

- [Clapp 1995] M. L. Clapp, R. E. Miller, D. R. Worsnop: *Frequency-dependent optical constants of water ice obtained directly from aerosol extinction spectra*, Journal of Physical Chemistry **99** (1995), 6317-6326
- [Cotton 1964] F. A. Cotton: *Metal atom clusters in oxide systems*, Inorganic Chemistry **3** (1964), 1217-1220
- [Cronin 1989] J. T. Cronin, T. B. Brill: *Acoustic levitation as an IR spectroscopy sampling technique*, Applied Spectroscopy **43**(2) (1989), 253-257
- [Cziczo 2000] D. J. Cziczo, J. P. D. Abbatt: *Infrared observation of the response of NaCl, MgCl₂, NH₄HSO₄, and NH₄NO₃ aerosols to changes in relative humidity from 298 to 238 K*, Journal of Physical Chemistry A **104** (2000), 2038-2047
- [Daidzic 1995] N. Daidzic: *Nichtlineare Tropfenschwingungen und –verdampfung in einem Ultraschall-Positionierer*, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1995
- [Daif 1999] A. Daif, M. Bouaziz, J. Bresson, M. Grisenti: *Surface Temperature of Hydrocarbon Droplet in Evaporation*, Journal of Thermophysics and Heat Transfer **13**(4) (1999), 553 - 555
- [DANTEC 1995] *Ultrasonic-Levigator, Bedienungsanleitung, DANTEC/invent Measurement Technology GmbH*, Erlangen, 1995
- [Devlin 2000] J. P. Devlin, C. Joyce, V. Buch: *Infrared spectra of large water clusters*, Journal of Physical Chemistry **104** (2000), 1974-1977
- [Devlin 2001] J. P. Devlin, J. Sadlej, V. Buch: *Infrared spectra of large H₂O cluster: new understanding of the elusive bending mode of ice*, Journal of Physical Chemistry **105** (2001), 974-983
- [Dörfler 2002] H.-D. Dörfler: *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2002
- [Eberhardt 1999a] R. Eberhardt, B. Neidhart: *Acoustic levitation device for sample pretreatment in microanalysis and trace analysis*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry **365** (1999), 475-479
- [Eberhardt 1999b] R. Eberhardt: *Entwicklung einer Ultraschall-Levitations-Apparatur für die Probenvorbereitung in der Mikro- und Spurenanalyse*, Dissertation, Universität Marburg, 1999
- [Fiehn1997] H. Fiehn, S. Howitz, T. Wegner: *Eine neue Technologie für die Präzisionsdosierung von Flüssigkeiten im Submikroliterbereich*, BIOForum **1-2** (1997), 22-25
- [Frost 1994] A. E. Frost, M. Seaver, G. O. Rubel: *Delayed appearance of the liquid condensed phase in 1-octadecanol films on levitated waterdrops*, Journal of Chemical Physics **100**(4) (1994), 3268-3275
- [Fuchs 1934] N. Fuchs: *Über die Verdampfungsgeschwindigkeit kleiner Tröpfchen in einer Gasatmosphäre*, Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion **6** (1934), 224-243
- [Fuller 1969] E. N. Fuller, K. Ensley, J. C. Giddings: *Diffusion of Halogenated Hydrocarbons in Helium. The Effect of Structure on Collision Cross Section*, The Journal of Physical Chemistry **73**(11) (1969), 3679-3685
- [Furukawa 1997] Y. Furukawa: *Faszination der Schneekristalle – wie ihre bezaubernden Formen entstehen*, Chemie in unserer Zeit **31** (1997), 58-65
- [Gallego 1995] J. A. Gallego, E. Riera, G. Rodriguez, T. L. Hoffmann, J. C. Galvez, L. Elvira, F. Vazquez, F. Montoya, J. J. Rodriguez, F. J. Gómez, M. Martin: *A Pilot Scale Acoustic System for Fine Particle Removal from Coal Combustion Fumes*, in *Proceedings of the World Congress on Ultrasonics 1995*, J. Herbertz (Herausgeber), 1995, 737-740
- [Gerhartz 1985] W. Gerhartz (Editor): *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. überarbeitete Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1985

- [Günzler 1996] H. Günzler, H. M. Heise: *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 3. neubearbeitete Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1996
- [Hoffmann 1993] T. L. Hoffmann, W. Chen, G. H. Koopmann, L. Son, A. W. Scaroni: *Experimental and Numerical Analysis of Bimodal Acoustic Agglomeration*, Transactions of the American Society of Mechanical Engineers Journal **115** (1993), 232-240
- [Hoffmann 2000] T. L. Hoffmann: *Environmental implications of acoustic aerosol agglomeration*, Ultrasonics **38** (2000), 353-357
- [Hosler 1957] C. L. Hosler, D. C. Jensen, L. Goldshlak: *On the aggregation of ice crystals to form snow*, Journal of Meteorology **14** (1957), 415-420
- [Huiskens 1996] F. Huiskens, M. Kaloudis, A. Kulcke: *Infrared spectroscopy of small size-selected water clusters*, Journal of Chemical Physics **104** (1996) 17-25
- [Jacob 2001] P. Jacob, A. Stockhaus, R. Hergenröder, D. Klockow: *Phase transfer and freezing processes investigated on acoustically levitated aqueous droplets*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry **371** (2001): 726-733
- [Kessler 2002] T. Kessler: *IR-Spektrometrie umweltrelevanter Eisaerosole: Untersuchung von Phasenübergängen*, Diplomarbeit, Fachhochschule Wedel, 2002
- [King 1934] L. V. King: *On the acoustic radiation pressure on spheres*, Proceedings of Royal Society (London) **A147** (1934), 212-240
- [Konishi 2000] T. Konishi, A. Ito, K. Saito: *Transient infrared temperature measurements of liquid-fuel surfaces: results of studies of flames spreading over liquids*, Applied Optics **39** (2000), 4278-4283
- [Kunzmann 2001] M. K. Kunzmann, R. Signorell, M. Taraschewski, S. Bauerecker: *The formation of N₂O nanoparticles in a collision cell between 4 and 110 K*, Physical Chemistry Chemical Physics **3** (2001), 3742-3749
- [Kuroda 1982] T. Kuroda, R. Lacmann: *Growth kinetics of ice from the vapor phase and its growth forms*, Journal of Crystal Growth **56** (1982); 189-205
- [Kuttruff 1988] H. Kuttruff: *Physik und Technik des Ultraschalls*, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 1988
- [La Mer 1962] V. K. La Mer: *Retardation of evaporation by monolayers: transport processes*, Academic Press, London, 1962
- [Landau 1966] L. D. Landau, E. M. Lifschitz: *Lehrbuch der Theoretischen Physik VI*, Akademie-Verlag Berlin, 1966
- [Langmuir 1917] I. Langmuir: *The construction and fundamental properties of solids and liquids*, Journal of the American Society of Chemistry **39** (1917), 1848-1906
- [Lawrenson 1998] C. C. Lawrenson, B. Lipkens, T. S. Lucas, D. K. Perkins, T. W. Van Doren: *Measurements of macrosonic standing waves in oscillating closed cavities*, The Journal of the Acoustical Society of America **104**(2) (1998), 623-636
- [Lee 1990] C. P. Lee, T. G. Wang: *Outer acoustic streaming*, The Journal of the Acoustical Society of America **88** (1990), 2367-2375
- [Lide 1998] D. R. Lide: *Handbook of Chemistry and Physics*, 79. Edition (1998-1999), CRC Press Boca Raton, 1998
- [Lierke 1996] E. G. Lierke: *Akustische Positionierung – Ein umfassender Überblick über Grundlagen und Anwendungen*, Acoustica **82** (1996), 220-237
- [Lierke 1998] E. G. Lierke: *Nonlinearities in the Open Ultrasonic Standing-Wave Levitator at Large Acoustic Mach Numbers*, Proceedings of FEDSM 1998, ASME Washington, 1998
- [Lightstone 2000] J. M. Lightstone, T. B. Onasch, D. Imre, S. Oatis: *Deliquescence, efflorescence, and water activity in ammonium nitrate and mixed ammonium nitrate/succinic acid microparticles*, Journal of Physical Chemistry A **104** (2000), 9337-9346

- [Litborn 1998] E. Litborn, M. Stjernström, J. Roeraade: *Nanoliter titration based on drop-on-demand technology and laser-induced fluorescence detection*, Analytical Chemistry **70** (1998), 4847-4852
- [Lohse 1998] D. Lohse: *Sonoluminescence*, Nature **392** (1998), 21-22
- [Luthardt 2001] P. Luthardt, J. Schulte, M. Strickeling: *Tributylzinn auf dem Weg zu den 'Top of the POPs'*, UWSF - Zeitschrift für Umweltchemische Ökotoxilogie **13**(6) (2001), 347-352
- [Martson 1980] P. L. Martson: *Shape oscillation and static deformation of drops and bubbles driven by modulated radiation stresses – theory*, The Journal of the Acoustical Society of America **67**(1) (1980), 15-26
- [Mason 1990] T. J. Mason: *Sonochemistry: The use of ultrasound for Chemistry*, CRC Press Inc., 1990
- [McDonald 1974] J. E. McDonald: *Homogeneous nucleation of vapor condensation*, in *Homogeneous nucleation theory*, F. F. Abraham (Editor), Supplement 1, Academic Press, New York, 1974
- [Mednikov 1965] E. P. Mednikov: *Acoustic coagulation and precipitation of aerosols*, Consultants Bureau, New York, 1965
- [Merck 2001] *Der Laborkatalog Merck® - Chemikalien und Reagenzien*, Merck Eurolab GmbH, 2001
- [Meyer 1967] E. Meyer, E. G. Neumann: *Physikalische und Technische Akustik*, Vieweg-Verlag Braunschweig, 1967
- [Miller 1986] R. E. Miller: *Infrared laser photodissociation and spectroscopy of van der Waals molecules*, Journal of Physical Chemistry **90** (1986), 3301-3313
- [Mingotaud 1993] A.-F. Mingotaud, C. Mingotaud, L. K. Patterson: *Handbook of Monolayers*, CRC Press, Boca Raton, 1993
- [Neis 2002] U. Neis (Editor): *Ultrasound in Environmental Engineering II*, TUHH Reports on Sanitary Engineering **35**, Hamburg, 2002
- [Nyborg 1958] W. L. Nyborg: *Acoustic streaming*, in *Physical Acoustics*, W. Mason (Editor), Academic Press New York, 1965
- [Oatis 1998] S. Oatis, D. Imre, R. McGraw, J. Xu: *Heterogeneous nucleation of a common atmospheric aerosol: Ammonium sulfate*, Geophysical Research Letters **25**(24) (1998), 4468-4472
- [Onasch 1999] T. B. Onasch, R. L. Siefert, S. D. Brooks, A. J. Prenni, B. Murray, M. A. Wilson, M. A. Tolbert: *Infrared spectroscopic study of the deliquescence and effluorescence of ammonium sulfate aerosol as a function of temperature*, Journal of Geophysical Research **104**(D17) (1999), 21317-21326
- [Pilinis 1995] C. Pilinis, S. N. Pandis: *Physical, chemical, and optical properties of atmospheric aerosols*, in *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 4, Part D: *Airborne Particulate Matter*, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 1995
- [Podgorsek 1999] R.-P. Podgorsek: *Diffusionsinduzierte Brechungsindexänderung in Polymerfilmen als Funktionsprinzip optischer Chemosensoren*, Dissertation, Universität Duisburg, 1999
- [Pruppacher 1997] H. R. Pruppacher, J. D. Klett: *Microphysics of Clouds and Precipitation*, 2. Auflage, Kluwer Dordrecht, 1997
- [Rideal 1925] E. K. Rideal: *On the influence of thin surface films on the evaporation of water*, Journal of Physical Chemistry **29** (1925), 1585-1588
- [Ritter 1995] L. Ritter, K. R. Solomon, J. Forget, M. Stemeroff, C. O'Leary: *A Review of the Persistent Organic Pollutants - An Assessment Report on: DDT, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Chlordane, Heptachlor, Hexachlorobenzene, Mirex, Toxaphene, Polychlorinated Biphenyls, Dioxins and Furans*, The

International Programme on Chemical Safety (IPCS) within the framework of the Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals (IOMC), PCS/95.39, 1995

- [Roedel 1992] W. Roedel: *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992
- [Rohling 2000] O. Rohling, C. Weitkamp, B. Neidhart: *Experimental setup for the determination of analytes contained in ultrasonically levitated drops*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry **368** (2000), 125-129
- [Rombach 2002] P. Rombach, M. Mullenhorn, U. Klein, K. Rasmussen: *The first low voltage, low noise differential silicon microphone, technology development and measurements results*, Sensors and Actuators A **95** (2002), 196-201
- [Römpp 1995] J. Falbe, M. Regnitz (Herausgeber): *CD Römpp Lexikon Chemie*, 9. Auflage des Römpp Chemie Lexikons auf CD, Vers. 1.0, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1995
- [Rothmann 1996] L. S. Rothmann, C. P. Rinsland, A. Goldman, S. T. Massie, D. P. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. McCann, R. R. Gamache, R. B. Wattson, K. Yoshino, K. Chance, K. Jucks, L. R. Brown, V. Nemtchinov, P. Varanasi: *The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation): 1996 Edition*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **60**(5) (1998), 665-710
- [Rowland 1991] B. Rowland, J. P. Devlin: *Spectra of OH-groups at ice cluster surfaces and within pores of amorphous ice*, Journal of Chemical Physics **94** (1991), 812-813
- [Rüggeberg 1996] M. Rüggeberg: *Schwingungsdynamik akustisch angeregter Tropfen*, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1996
- [Schlottmann 2001] U. Schlottman, M. Kreibach: *Aus für das dreckige Dutzend*, Nachrichten aus der Chemie **49** (2001), 607-614
- [Schnitzler 1998] A. Schnitzler: *Aufbau einer akustischen Falle*, Staatsexamensarbeit, Universität Mainz, 1998
- [Schuster 2000] N. Schuster, V. G. Kolobrodov: *Infrarotthermographie*, WILEY-VCH Verlag Berlin, 2000
- [Seaver 1989] M. Seaver, A. Galloway, T. J. Manuccia: *Acoustic Levitation in a Free-Jet Wind Tunnel*, Review of Scientific Instruments **60** (1989), 3452-3458
- [Shi 1996] W. T. Shi, R. E. Apfel: *Deformation and position of acoustically levitated liquid drops*, The Journal of the Acoustical Society of America **99**(4) (1996), 1977-1984
- [Stelson 1982] A. W. Stelson, J. H. Seinfeld: *Thermodynamic prediction of the water activity, NH_4NO_3 dissociation constant, density and refractive index for the NH_4NO_3 -(NH_4) $_2\text{SO}_4$ - H_2O system at 25 °C*, Atmospheric Environment **16**(10) (1982), 2507-2514
- [Stockhaus 1997] A. Stockhaus: *Aufbau und Entwicklung einer akustischen Falle*, Diplomarbeit, Universität Dortmund, 1997
- [Stosch 2000a] R. Stosch: *Bestimmung von Permeationswiderständen stabiler Monolayer an der Phasengrenze Wasser/Luft*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2000
- [Stosch 2000b] R. Stosch, H. K. Cammenga: *Molecular interactions in mixed monolayers of octadecanoic acid and three related amphiphiles*, Journal of Colloid and Interface Science **230** (2000), 291-297
- [Suslick 1990] K. S. Suslick: *Sonochemistry*, Science **247** (1990), 1439-1445
- [Šutilov 1984] V. A. Šutilov: *Physik des Ultraschalls*, Springer-Verlag Wien New York, 1984

- [Taleyarkhan 2002] R. P. Taleyarkhan, C. D. West, J. S. Cho, R. T. Lahey Jr., R. I. Nigmatulin, R. C. Block: *Evidence for nuclear emissions during acoustic Cavitation*, Science **295** (2002), 1868-1873
- [Tang 1994] I. N. Tang, H. R. Munkelwitz: *Aerosol phase transformation and growth in the atmosphere*, Journal of Applied Meteorology **33** (1994), 791-796
- [Tang 1996] I. N. Tang: *Chemical and size effects of hygroscopic aerosols on light scattering*, Journal of Geophysical Research **101** (1996), 19245-19250
- [Tang 1997] I. N. Tang, A. C. Tridico, K. H. Fung: *Thermodynamics and optical properties of sea salt aerosols*, Journal of Geophysical Research **102**(D19) (1997), 23269-23275
- [Taraschewski 2001] M. Taraschewski: *Infrarot-spektrometrische Untersuchung von binären Wasser/Kohlendioxid-Nanopartikeln mit einer Multireflexions-Kühlzelle*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2001
- [Tian 1993] Y. Tian, R. G. Holt, R. E. Apfel: *Deformation and location of an acoustically levitated liquid drop*, The Journal of the Acoustical Society of America **93**(6) (1993), 3096-3104
- [Tian 1995] Y. Tian, R. G. Holt, R. E. Apfel: *A new method for measuring liquid surface tension with acoustic levitation*, Review of Scientific Instruments **66** (1995), 3349-3354
- [Trinh 1985] E. H. Trinh: *Compact acoustic levitation device for studies in fluid dynamics and material science in the laboratory and microgravity*, Review of Scientific Instruments **56** (1985), 2059-2065
- [Trinh 1986] E. H. Trinh, C.-J. Hsu: *Equilibrium shapes of acoustically levitated drops*, The Journal of the Acoustically Society of America **79**(5) (1986), 1335-1338
- [Trinh 1988] E. H. Trinh, P. L. Martson, J. L. Robey: *Acoustic measurement of surface tension of levitated drops*, Journal of Colloid and Interface Science **124**(1) (1988), 95-103
- [Trinh 1994] E. H. Trinh: *Experimental study of streaming flows associated with ultrasonic levitators*, Physics of Fluids **6**(11) (1994), 3567-3579
- [Tuckermann 2001a] R. Tuckermann, S. Bauerecker, B. Neidhart: *Levitation in Ultraschallfeldern - Schwebende Tröpfchen*, Physik in unser Zeit **32** (2001), 69-75
- [Tuckermann 2001b] R. Tuckermann, S. Bauerecker, E. G. Lierke, B. Neidhart: *Kaltgasfallen in stehenden Ultraschallfeldern*, in *Fortschritte der Akustik – DAGA 2001*, O. von Estorff (Herausgeber), DEGA e. V. Oldenburg, 2001
- [Tuckermann 2002a] R. Tuckermann, S. Bauerecker, B. Neidhart: *Evaporation rates of alkanes and alkanols from acoustically levitated drops*, Analytical and Bioanalytical Chemistry **372** (2002), 122-127
- [Tuckermann 2002b] R. Tuckermann, B. Neidhart, E. G. Lierke, S. Bauerecker: *Trapping of heavy gases in stationary ultrasonic fields*, Chemical Physics Letters **363** (2002), 349-354
- [Viisanen 1993] Y. Viisanen, R. Strey, H. Reiss: *Homogeneous nucleation rates for water*, Journal of Chemical Physics **99**(6) (1993), 4680-4692
- [Volmer 1926] M. Volmer, A. Weber: *Keimbildung in gesättigten Gebilden*, Zeitschrift für Physikalische Chemie A **119** (1926), 277-301
- [Welter 1995] E. Welter: *Ultraschallelevitierte Tropfen – Ein neuer Ansatz für die chemische Mikroanalyse*, Dissertation, Universität Marburg, 1995
- [Welter 1997] E. Welter, B. Neidhart: *Acoustically levitated droplets - a new tool for micro and trace analysis*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry **357** (1997), 345-350
- [White 1942] J. U. White: *Long optical paths of large aperture*, Journal of the Optical Society of America **32** (1942), 285-288

- [Xie 2001] W. J. Xie, B. Wei: *Parametric study of single-axis acoustic levitation*, Applied Physics Letters **79**(6) (2001), 881-883
- [Yarin 1997] A. L. Yarin, G. Brenn, J. Keller, M. Pfaffenlehner, E. Ryssel, C. Tropea: *Flowfield characteristics of an aerodynamic acoustic levitator*, Physics of Fluids **9**(11) (1997), 3300-3314
- [Yarin 1998] A. L. Yarin, M. Pfaffenlehner, C. Tropea: *On the acoustic levitation of droplets*, Journal of Fluid Mechanics **356** (1998), 65-91
- [Yarin 1999] A. L. Yarin, G. Brenn, O. Kastner, D. Rensink, C. Tropea, *Evaporation of Acoustically Levitated Droplets*, Journal of Fluid Mechanics **399** (1999), 151-204
- [Zhao 1999] H. Zhao, S. S. Sadhal, E. H. Trinh: *Singular perturbation analysis of an acoustically levitated sphere: Flow about the velocity node*, The Journal of the Acoustic Society of America **106**(2) (1999), 589-595

9 Anhang

9.1 Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Größen

Bei der Vielzahl der verwendeten Größen und Abkürzungen in dieser Arbeit kommt es zu Überschneidungen bei der Benutzung von Symbolen. Bei Mehrdeutigkeit ergibt sich die jeweilige Bedeutung der Symbole aus dem Zusammenhang und der Erläuterung im Text.

a	Fitparameter
A	Fläche
c	Konzentration
c, c_1, c_2	Schallgeschwindigkeit
c_0	Schallgeschwindigkeit unter Normalbedingungen
c_s	Schallgeschwindigkeit in Probe
CCD	ladungsgekoppeltes Halbleiterbauelement (engl.: <u>c</u> harge <u>c</u> oupled <u>d</u> evice)
d	Resonatorlänge
d	Schichtdicke
D	Probendurchmesser
D_{ab}	binärer Gasdiffusionskoeffizient
e	Exzentrizität
engl.	englisch
E	Extinktion
f	Frequenz
$f(x)$	Geometriefaktor als Funktion der relativen Probengröße x
f_1, f_2	Faktoren im Levitationspotential
\mathbf{F}	Kraftvektor
F_{grav}	Gravitationskraft
F_i	Komponenten des Kraftvektors
F_r	radiale akustische Levitationskraft
F_z	axiale akustische Levitationskraft
FTIR	<u>F</u> ourier- <u>T</u> ransformations- <u>I</u> nfrar <u>o</u> t-Spektrometrie
g	Gravitationsbeschleunigung
g_1, g_2, g_i	Resonatorfaktoren
G, G_M, G_W	Verdampfungsraten
h	<i>Planck</i> sche Wirkungsquantum
HF	<u>H</u> och <u>f</u> requenz
I	Intensität
I_T	Trägheitsmoment
IR	<u>I</u> nfrar <u>o</u> t
J	Rotationsquantenzahl
J	Nukleationsrate
J_0, J_1	Besselfunktion nullter bzw. erster Ordnung
\mathbf{k}	Wellenvektor
k_r, k_z	Zylinderkoordinaten des Wellenvektors
k_x, k_y, k_z	kartesische Komponenten des Wellenvektors
k	<i>Boltzmann</i> -Konstante
K	Verdampfungskonstante
$K_{Fed.}$	Federkonstante
lat.	lateinisch
L	Schallpegel
m	Masse

M, M_0, M_s	Molmassen
MCT	Quecksilber-Cadmium-Tellurid (engl.: <u>m</u> ercury- <u>c</u> admium- <u>t</u> elluride)
n	Flächennormale
n	Anzahl
n	Schwingungsquantenzahl
N	Anzahl der Atome
N_A	Avogadrozahl
n_k	Komponenten der Flächennormalen
N_{Ba}	akustische Bondzahl
p, p_s	Druck
p_0	Normaldruck
$p=$	Gleichgewichtsdruck
p_B	<i>Bernoulli</i> -Unterdruck
p_{eff}	effektive Druckamplitude
p_g	Gesamtdruck
p_{grav}	Druck durch Schwerkraft
p_{max}	maximale Druckamplitude
p_{rad}	akustischer Strahlungsdruck
p_{stat}	statischer Druck
p_σ	Kapillardruck
p_s, p_∞	Dampfdruck an Oberfläche und in Umgebung
P	Leistung
P_{real}	abgestrahlte Leistung eines realen Körpers
P_s	abgestrahlte Leistung eines schwarzen Körpers
p.a.	zur Analyse (engl.: <u>p</u> er <u>a</u> nalysis)
POP	langlebige, organische Umweltgifte (engl.: <u>p</u> ersistent <u>o</u> rganic <u>p</u> ollutants)
PSC	polare, stratosphärische Wolken (engl.: <u>p</u> olar <u>s</u> tratospheric <u>c</u> louds)
QLL	quasi-flüssige Schichten (engl.: <u>q</u> uasi- <u>l</u> iquid- <u>l</u> ayer)
r	Radius bei Zylinderkoordinaten
r_1, r_2, r_{12}, r_M	Permeationswiderstände
R, R_1, R_2	Radien
R_s	Radius einer sphärischen Probe
R	allgemeine Gaskonstante
R	Korrelationskoeffizient bei linearer Regression
R_{hor}	horizontaler Radius
R_{vert}	vertikaler Radius
Re	<i>Reynolds</i> zahl
RH	relative Feuchte (engl.: <u>r</u> elative <u>h</u> umidity)
S	Oberfläche
S	Übersättigung
Sdp.	Siedepunkt
Sh	<i>Sheerwood</i> -Zahl
Smp.	Schmelzpunkt
SPL	Schalldruckpegel (engl.: <u>s</u> ound <u>p</u> ressure <u>l</u> evel)
SUSF	stehendes <u>U</u> ltra <u>s</u> chall <u>f</u> eld
t	Zeit
T, T_0, T_s	Temperaturen
T_s, T_∞	Temperaturen an Oberfläche und in Umgebung
U	Levitationspotential
UV	<u>U</u> ltra <u>v</u> iolett
v	Geschwindigkeitsvektor
v_i, v_k	Komponenten des Geschwindigkeitsvektor

v_{max}	maximale Geschwindigkeitsamplitude
v_x, v_y, v_z	kartesische Komponenten des Geschwindigkeitsvektors
V	Volumen
V_s	Probenvolumen
\mathbf{x}	Ortsvektor
x	relativer Probengröße
x	relative Probendichte
x, x_1, x_2	Molenbrüche
x, y, z	kartesische Koordinaten
z_n	Anzahl der Aggregate
Z_0	Schallimpedanz

α	Reflexionsgrad
β	Auftreffrate
β_0	Kompressibilität
δ_{ik}	Kroneckersymbol
ΔG	freie Enthalpie
ΔH^0	Reaktionsenthalpie
ΔH_{Lsg}^0	Lösungsenthalpie
ΔH_{Verd}	Verdampfungsenthalpie
ΔH_{Sub}	Sublimationsenthalpie
ε	IR-Emissionskoeffizient
ε	Extinktionskoeffizient
$\kappa, \kappa_0, \kappa_s$	Adiabatenkoeffizient
$\lambda, \lambda_1, \lambda_2$	Wellenlängen
μ	reduzierte Masse
μ_l, μ_g	chemische Potentiale
ν	Viskosität
$\nu_0, \nu_1, \nu_2, \nu_3$	Frequenzen
Π	Spannungstensor
Π	Filmdruck
Π_{ik}	Komponenten des Spannungstensors
ρ_1, ρ_2	Dichte
ρ_0	Normaldichte
ρ_g	Gesamtdichte
ρ_l	Dichte der Flüssigkeit
ρ_s	Probendichte
$\sigma, \sigma_0, \sigma_M$	Oberflächenspannungen
σ	Standardabweichung
θ	Winkel
ω	Kreisfrequenz
$\omega(z), \omega_0, \omega_1, \omega_2$	Strahltilt
ω_{kin}	kinetische Energiedichte
ω_{pot}	potentielle Energiedichte

9.2 Physikalisch-chemische Daten verwendeter Lösungsmittel

Lösungsmittel	Mol- masse ¹ (g/mol)	Dichte ¹ (g/cm ³)	Schmelzpunkt ¹ (°C)	Siedepunkt ¹ (°C)	Dampfdruck ¹ (hPa)	Molare Verdampfungs- enthalpie ² (kJ/mol)
Wasser	18,02	1,00	0	100	23	40,64
Methanol	32,04	0,79	-98	64,5	128	35,24
Ethanol	46,07	0,79	-114,5	78,3	59	37,47
1-Propanol	60,10	0,80	-127	96,5-98	19	41,80
1-Butanol	74,12	0,81	-89,5	118	6,7	46,32
1-Pentanol	88,15	0,81	-79	138	3	44,34
1-Hexanol	102,18	0,82	-45	157	1	-*
n-Pentan	72,15	0,63	-129,7	36,1	573	25,97
n-Hexan	86,18	0,66	-94,3	69	160	28,61
n-Heptan	100,21	0,68	-90,6	98,4	48	31,86
n-Oktan	114,23	0,70	-57	125-126	14	34,16
n-Nonan	128,26	0,72	-53	151	5	-*
n-Decan	142,29	0,73	-30	174	1	-*
Aceton	58,08	0,79	-95,4	56,2	233	30,43
Diethylether	74,12	0,71	-116,3	34,6	587	26,54
Ameisensäure	46,03	1,22	8	101	42	19,88
Essigsäure	60,05	1,05	17	116-118	15,4	24,38
Chloroform	119,38	1,47	-63	61	213	33,31
Dichlormethan	84,93	1,33	-95	40	475	27,94
Bromoform	252,73	2,89	9,2	149,5	6,4	-*
Dibrommethan	173,85	2,49	-53	95-97	60	-*
Pyridin	79,10	0,98	-42	115	20	35,60
Glycerin	92,09	1,26	18	120 (9 Pa)	<0,001	-*

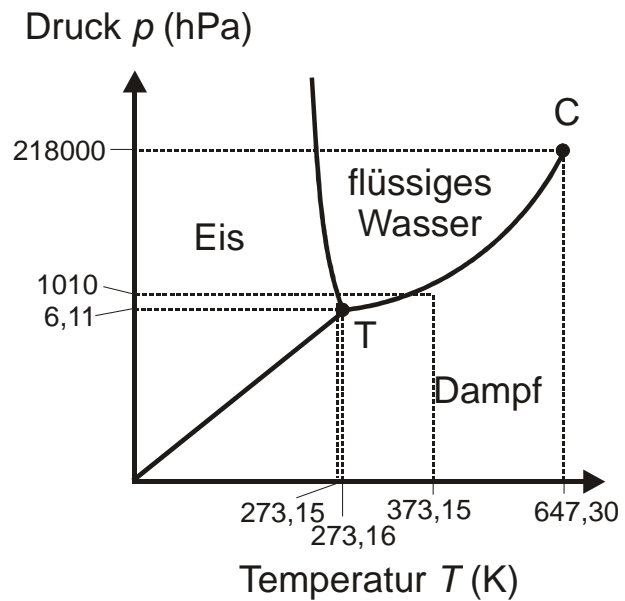
¹ [Merck 2001]

² [Römpf 1995]

* keine Angaben

9.3 Phasendiagramm von Wasser

Abb. 9.1: Phasendiagramm von Wasser. Die Skalen sind in der Nähe des Tripelpunkts T zur Verdeutlichung gedehnt. Die Dampfdruckkurve endet im kritischen Punkt C. Die feste Wasserphase (Eis) gliedert sich oberhalb ca. $1,7 \cdot 10^6$ hPa in mehrere Phasen [Atkins 1990]. (Hier nicht dargestellt.)



Die Dampfdruckkurve, der Phasenübergang fest-gasförmig bzw. flüssig-gasförmig im pT -Phasendiagramm von Wasser (Abb. 9.1), lässt sich mit Hilfe der *Clausius-Clapeyron*-Gleichung beschreiben:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{Verd},m}}{T\Delta V} \quad (\text{B.1})$$

mit der molaren Verdampfungs- bzw. Sublimationsenthalpie $\Delta H_{\text{Verd},m}$ bzw. $\Delta H_{\text{Sub},m}$ und der molaren Volumendifferenz $\Delta V_m = V_m(\text{g}) - V_m(\text{l,s}) \approx V_m(\text{g}) = p/(RT)$ mit der allgemeinen Gaskonstante R . Unter Annahme einer temperaturunabhängigen Verdampfungs- bzw. Sublimationsenthalpie lässt sich Gleichung (B.1) integrieren:

$$p(T) = p^* \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{Verd},m}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right) \text{ mit } p^* = p(T^*) \quad (\text{B.1})$$

und in der Nähe von Stützstellen im pT -Diagramm berechnen.

Tripelpunkt [Atkins 1990]:	$p = 6,11 \text{ hPa}$	$T = 273,16 \text{ K}$	$\Delta H_{\text{Verd},m} = 45,05 \text{ kJ/mol}$
			$\Delta H_{\text{Sub},m} = 51,06 \text{ kJ/mol}$
Siedepunkt [Atkins 1990]:	$p = 1010 \text{ hPa}$	$T = 373,15 \text{ K}$	$\Delta H_{\text{Verd},m} = 40,66 \text{ kJ/mol}$

Anne-Grit Albrecht
Erika Arndt
Sigurd Bauerecker
Rudolf Baumgart
Peter Beaven
Andreas Behrendt
Peter Bisling
Heinz Böttcher
Armando Caba
Heiko Cammenga

DANKE.

Thomas Dose
Runar Eberhardt
Hans-Burkhard Erbslöh
Claudia Fischer
Karin Gehrich
Inga Heisterkamp
Hartmut Heller
Torben Kessler
Sundolf Köhler
Marcus Krapp
Wilhelm Lahmann
Peter Leonhard
Ernst Lierke
Henning Menzel
Matthias Müller
Bernd Neidhart
Heide Neidhart
Karen Ong
Karin Rahn
Oliver Rohling
Christina Roos
Sabine Rzepka
Anja Schaub
Cordt Schenke
Wolfgang Schieder
Markus Schultze
Sybille Steubing
Rainer Stosch
Michael Taraschewski
Felix Theopold
Martin Tuckermann
Claus Weitkamp
Jörg Zellmer